Beiträge

zur

gewichtsanalytischen Bestimmung

des

Arsens

und dessen Trennung von anderen Elementen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und

nebst den angeführten Thesen

öffentlich zu vertheidigen

am 18. April 1894

von

Paul Michaelis

aus Pyrmont.

Opponenten:

Herr cand. phil. Eduard Marckwald.
Herr cand. phil. Franz Westphal.
Herr Dr. phil. Karl Michaelis.

Berlin 1894.

Gedruckt bei L. Schumacher.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535723_0084

Inhalt.

Seite

Abschnitt I. Zur Fällung und Bestimmung des Arsens mittels Magnesia-Mischung 7
Bisherige Methoden der Fällung und des Auswaschens 7
Bisherige Methoden der Wägung 10
Angewendete Methode der Abscheidung und Wägung 12
Versuche das Trocknen des Filters zu vermeiden 14
Zersetzung von $MgNH_4AsO_4$ durch heisses Wasser 15
Bestimmung mittels des Gooch'schen Tiegels 17
Verluste bei zu starkem Glühen von $Mg_2As_2O_7$ 20
Abschnitt II. Zur Bestimmung des Arsens als Arsentrisulfid 21
Bisherige Beobachtungen und Angaben 21
Angewendete Arbeitsmethode mittels des Gooch'schen Tiegels . 23
Bestimmung des Schwefels im Niederschlage 24
Extraction des Schwefels 25
Gehalt des Schwefelarsens an Schwefelwasserstoff 27
Prüfung der Methode von Classen und Ludwig 27
Bestimmung des Arsentrisulfids nach Mohr 30
Ueberführung des As_2S_3 in As_2O_5 und Fällung mittels Mg.-Mischung 31
Einfluss der Schwefelsäure auf die Fällung 32
Direkte Ueberführung von As_2S_3 in As_2O_5 nach Bäckström . . 36
Gründe für die angewendete Arbeitsweise 39
Abschnitt III. Destillation des Arsens mittels Methylalkohol und Salzsäure 43
Geschichtliches 43
Verhalten von As_2O_5 gegen Methylalkohol und Salzsäure . . . 44
Arbeitsweise und Apparat 45
Destillation reiner Arsensäure 47
Trennung des Arsens von Vanadin 48
Trennung des Arsens von Molybdän 49
Bestimmung von Arsen und Wolfram 50
Kurze Zusammenfassung der hauptsächlichsten Ergebnisse . . 52

Abschnitt I.

Zur Fällung und Bestimmung des Arsens mittels Magnesiamischung.

Die im ersten Drittel dieses Jahrhunderts am meisten gebräuchliche gewichtsanalytische Bestimmungsmethode des Arsens war diejenige der Fällung der arsensauren Lösung mittels Bleiacetat oder -Nitrat und Glühen und Wägen des erhaltenen arsensauren Bleioxyds.

Diese Methode ist so gut wie gänzlich aufgegeben worden, nachdem Levol[1]) im Jahre 1846 die arseniksaure Ammonmagnesia zur Abscheidung und Bestimmung des Arsens empfohlen hatte: Obgleich seitdem, man kann sagen unausgesetzt, an der Ausarbeitung und Kritik dieser Methode gearbeitet ist, — vielleicht am meisten von allen analytischen Methoden älteren Datums — ergeben sich bei einer genauen Prüfung derselben doch noch Punkte, die der Berücksichtigung bedürfen, wie in diesem Abschnitte gezeigt werden soll. —

Für die Abscheidung der Arsensäure als arsensaure Ammoniakmagnesia und deren Bestimmung kommt sowohl die Art des Fällens und Auswaschens, als auch die des Wägens in Betracht.

Für alle drei Operationen finden sich die widersprechendsten Vorschriften.

Vorschläge für Fällung und Auswaschen.

Die kurzen Angaben Levol's[2]): „On obtient ce sel

$$(2\,AzH_3, 2\,MgO.AsO_5 + 10\,HO.)$$

comme le phosphate correspondant, c'est-à-dire en versant un sel double ammoniaco-magnésique soluble dans la liqueur contenant l'acide arsénique, après l'avoir préalablement rendue ammonicale," wurden bald von Rose[3]) dadurch ergänzt, dass er zur Fällung eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia empfahl, zu welcher

1) Ann. de chim. et phys. III. 17. 501.
2) (1846) l. c.
3) Poggend. Ann. 76. 534 (1849).

soviel Chlorammonium zugefügt werden soll, dass Ammoniak keinen Niederschlag darin hervorbringt. Nach erfolgtem Zusatz dieser Lösung zur Auflösung der Arsensäure soll die arsensaure Ammoniakmagnesia zur vollständigen Ausscheidung 12 Stunden stehen bleiben, worauf der abfiltrierte Niederschlag mittels Wasser, welches mit etwas Ammoniak versetzt ist, ausgewaschen wird.

Puller[1]) unterwarf die Methode einer eingehenden Prüfung: Er gebraucht zur Fällung eine aus 1 Teil $MgSO_4$, 1 Teil NH_4Cl, 4 Teilen NH_3 (0,96 sp. G.), 8 Teilen Wasser bestehende Mischung; als Waschwasser eine solche aus 1 Teil NH_3 und 3 Teilen Wasser und findet[2]), dass

1. bei Anwendung eines nicht zu grossen Ueberschusses von Magnesiamischung eine sehr geringe Menge Magnesiahydrat oder basisch schwefelsaure Magnesia mit dem Ammoniummagnesiumarseniat niederfällt, und dass

2. besonders eine concentrierte Salmiaklösung die Fällung dadurch beeinträchtigt, dass etwas arsensaure Ammoniakmagnesia in Lösung bleibt.

Er teilt ferner mit, dass

3. bei nicht zu grossem Ueberschuss von Magnesiamischung und einer genügenden Menge Salmiak die beiden genannten Fehler sich fast gegenseitig aufheben,

und empfiehlt, für je 16 ccm des Filtrats ein Milligramm arsensaure Ammonmagnesia der erhaltenen Menge zuzurechnen, wodurch zufriedenstellende Resultate erhalten werden sollen.

Puller versucht auch, durch eine wiederholte Fällung den Gehalt an basischem Salz zu entfernen, meint aber, dass dieselbe zu verwerfen sei, „da bei der zweiten Fällung ein Verlust ensteht, der durch die Löslichkeit des Ammoniummagnesiumarseniats erklärt wird.“

Bei einer genauen Durchsicht der Arbeit Puller's, die vielfach als massgebende citiert wird, muss es auffallen, dass seine eigenen Resultate nicht in allen Teilen mit den von ihm gezogenen Schlüssen übereinstimmen.

Die Angabe, dass kein zu grosser Ueberschuss von Magnesiamischung zugegen sein dürfe, wenn nicht das Resultat zu hoch ausfallen solle, findet in seinen bezüglichen Versuchen[3]) keine rechte Stütze:

Es wurden von ihm

berechnet:		gefunden:	bei:
$(MgNH_4AsO_4)_2+H_2O$	0,3707	0,3697.0,3698	8 ccm Mgmischg.
	0,3707	0,3707.0,3708	40 „ „

8 ccm Magnesiamischung genügten also schon zur Ausfällung der

1) Fres. Zts. f. anal. Chem. X. 57 (1871).
2) ibid. p. 68.
3) l. c. p. 67. a. b. d. e.

Arsensäure; 40 ccm, die fünffache Menge, müssen dann wohl als „grosser Ueberschuss“ betrachtet werden, und trotzdem wird dadurch, wie ersichtlich, die Genauigkeit vergrössert, so dass man zu dem Schlusse kommen muss, der Ueberschuss sei — entgegen der Annahme von Puller — eher vorteilhaft als schädlich.

Für die von ihm empfohlene „genügende Menge Salmiaklösung“ hat man in den Versuchen überhaupt keinen Anhalt, da abgesehen von derjenigen Salmiakmenge, welche in der zur Fällung angewendeten Magnesiamischung enthalten ist, gar keine solche hinzugefügt wird.

Des Weiteren entbehrt Puller's Rat, der gefundenen Menge arsensaurer Ammoniakmagnesia für je 16 ccm des Filtrats 1 Milligramm zuzurechnen, nach seinen eigenen Analysenergebnissen der Berechtigung. Wollte man so verfahren, so erhielte man, um nur ein Beispiel anzuführen, im Versuche e. bei 180 ccm Filtrat statt der gefundenen 0,3707 g, die genau der berechneten Menge entsprechen,

$$0{,}3707\ \text{g} + \frac{180}{16}\ \text{mg} = 0{,}3820\ \text{g},$$

wodurch sich das Resultat ja wesentlich verschlechtert.

Die von Puller angegebenen beiden Fehlerquellen: das Eingehen basischen Magnesiasulfats in den Niederschlag und das Nichtausfallen von etwas Arsen, vermeidet Wood[1]) dadurch, dass er sich einer Auflösung von Magnesiumchlorid in 85procentigem Alkohol (100 g $MgCl_2$ in einem Liter Alkohol) zur Fällung bedient. Von derselben soll nach Zusatz 2 g festen Chlorammoniums und eines bedeutenden Ueberschusses von Ammoniak so viel zu der Arsensäurelösung hinzugesetzt werden, bis kein Niederschlag mehr entsteht, dann weitere $1^1/_2$ ccm Fällungsmittel und nach 24stündigem Stehen $^1/_2$ Vol. Alkohol, worauf der Niederschlag abfiltriert wird.

Ausgewaschen wird derselbe nach Wood mit einer Mischung von 2 Vol. Alkohol, 1 Vol. conc. Ammoniak, 3 Vol. Wasser.

Um einen etwaigen Ueberschuss von Magnesia in der arsensauren Ammonmagnesia zu vermeiden, löst Wood — im Gegensatz zu Puller mit gutem Resultat — den erhaltenen Niederschlag nach dem Abfiltrieren in Salzsäure, fällt durch überschüssiges Ammoniak, setzt $^1/_2$ Vol. Alkohol zu und filtriert sogleich oder nach einigem Stehen.

Als Beweis für die Mannigfaltigkeit der Angaben über die Fällung der arsensauren Ammonmagnesia seien schliesslich noch die von Fresenius und von Rammelsberg gegebenen Vorschriften angeführt.

Als Magnesiamischung gibt ersterer[2]) eine Lösung an von

---

1) American Journal of science and arts. III. 7. 368 (1873). Fres. Zts. 14. 356.

2) Quant. Analyse. 6. Aufl. I. 126.

1 Teil kryst. Bittersalz, 2 Teilen Salmiak, 8 Teilen Wasser, 4 Teilen Ammoniak, empfiehlt jedoch a. a. O.[1]) zur Vermeidung des Ausfallens von basischem Magnesiasulfat an Stelle des Bittersalzes Chlormagnesium. — Die Arsensäurelösung wird mit überschüssigem Ammon, einer entsprechenden, aber nicht zu grossen Menge Magnesiamischung versetzt und nach 24—48 Stunden filtriert, worauf als Waschwasser eine Mischung von 3 Teilen Wasser und 1 Teil Ammoniak verwendet wird.

Rammelsberg[2]) verfährt in gleicher Weise, setzt jedoch bei der Fällung $^1/_3$ Vol. Alkohol zu und gebraucht als Waschwasser 1 Vol. Ammoniak, 4 Vol. Wasser, 1 Vol. conc. Alkohol.

Auch über die Art und Weise, wie die erhaltene arsensaure Ammoniakmagnesia zur

Wägung

zu bringen ist, sind im Laufe der Zeit die verschiedensten Ansichten laut geworden:

In Betracht kommt überhaupt die Wägung als

$MgNH_4AsO_4 + 6$ aq oder als

$(MgNH_4AsO_4)_2 + 1$ aq oder als

$Mg_2As_2O_7$.

Der Entdecker der Methode, Levol[3]), wandte die letzte Form an. Er sagt: „On dessèche le précipité, puis on le calcine jusqu'au rouge, en le tenant alors avec soin à l'abri de toute influence réductive; il reste 2 MgO, AsO_5“, übersah aber dabei eine Fehlerquelle, nämlich die auch durch das Entweichen des Ammoniaks veranlasste Reduktion der Arsensäure und den dadurch bedingten Gewichtsverlust.

Bereits Rose[4]) nennt 1849 die nach Levol's Angaben ausgeführten Bestimmungen ungenau, indem er auch bei gelindem Glühen der arsensauren Ammonmagnesia nicht mehr als 96 pCt. des berechneten Wertes findet, und empfiehlt deshalb, den Niederschlag im Vacuum über Schwefelsäure oder im Luftbad bei 100° zu trocknen. Im ersten Falle entsteht $MgNH_4AsO_4 + 6$ aq, im zweiten $(MgNH_4AsO_4)_2 + 1$ aq.

Auch nach Puller[5]) erhält man sowohl beim Trocknen über Schwefelsäure und Wägen in Form von $MgNH_4AsO_4 + 6$ aq, als auch beim Trocknen im Wasserbade bei 100° und im Luftbade bei 100°—102° in Form von $(MgNH_4AsO_4)_2 + 1$ aq genaue Resultate, während schon über 103° zu geringes Gewicht erhalten wird.

Dagegen behauptet Wittstein[6]), dass bereits beim Trocknen

1) Ibid. p. 403.
2) Leitf. d. quant. Anal. 4. Aufl. p. 90.
3) l. c.
4) Poggd. Ann. 76. 534.
5) l. c. (1871.)
6) Fres. Zts. 2. 19. (1862.)

bei 100° Verluste eintreten, eine Ansicht, welcher sich Bunsen[1]) anschliesst, indem er findet, dass bereits in dem bei 98° getrockneten Satz nicht der obiger Formel entsprechende Wassergehalt vorhanden sei[2]). Ullgren[3]) muss ebenfalls schon kurze Zeit nach Levol's Veröffentlichung die geschilderten Schwierigkeiten erkannt haben. Er will nämlich zur Ueberführung in $Mg_2As_2O_7$ den Niederschlag in Salpetersäure lösen, die Lösung verdampfen und den Rückstand auf 250° erhitzen, wobei zur Vermeidung der Reduction eine gewogene Menge Magnesia zugesetzt werden soll; und in einer zweiten Arbeit[4]) findet Rose, dass, wenn das Glühen der arsensauren Ammoniakmagnesia mit Vorsicht ausgeführt, nämlich der zunächst bei 100—200° getrocknete, 4 Stunden auf 300 bis 400° erhitzte Niederschlag zuerst einer schwachen, dann einer starken Rotglut ausgesetzt wird, gute Resultate erhalten werden.

Aehnlich will dann auch Wittstein[5]) verfahren: Er empfiehlt, den Niederschlag auf dem Sandbade so lange gelinde zu erhitzen, bis sich kein Ammoniakgeruch mehr bemerkbar macht, und ihn dann über freier Flamme allmählich bis fast zum Glühen zu bringen: Puller[6]) erhitzt den Tiegel mit der Substanz im Luftbade zwei Stunden lang bei 130° und stellt ihn dann in ein Sandbad, um darin das Erwärmen mit einem Bunsenbrenner vorsichtig 2 Stunden lang fortzusetzen, worauf auf einer eisernen Platte $1^1/_2$ Stunden erwärmt und zuletzt 20 Minuten lang auf der direkten Gasflamme, schliesslich auf dem Gebläse geglüht wird.

Wie ersichtlich, beanspruchen sämmtliche vorgeschlagenen Methoden ausserordentlich viel Zeit und Mühe, und es war daher die Entdeckung Puller's, dass der Prozess durch Erhitzen der arsensauren Ammonmagnesia im Sauerstoffstrom wesentlich vereinfacht werden könne, als grosser Fortschritt zu bezeichnen.

Die Substanz wird hierbei in einem Rose'schen Tiegel „im Sauerstoffstrom erst 10 Minuten vorsichtig angewärmt, dann $^1/_4$ Stunde über einem Bunsenbrenner erhitzt und über dem Gasgebläse zu constantem Gewicht gebracht".

Anstatt Sauerstoff als solchen bringt Wood[7]), um die Methode zu vereinfachen, ein Sauerstoff erzeugendes Agens mit dem Niederschlage in Berührung, indem er nach dem Trocknen „die vom

1) Liebigs Ann. 192. 305. (1878.)

2) Trotz aller dieser Feststellungen findet man auch jetzt zuweilen noch die Angabe, dass arsensaure Ammonmagnesia noch über 100° getrocknet und als $MgNH_4AsO_4 + {}^1/_2\,aq$ gewogen wird; so trocknet Koehler (Archiv f. Pharmacie. XXVII. 406) bei 102—104°!

3) Oefversigt of Vetenskaps. Academiens Förhandlingar. 1848. No. 1. Lieb. Ann. 69. 364.

4) Fres. Zts. I. 418.

5) l. c. (1862.)

6) l. c. (1871.)

7) l. c.

Filter[1]) gebrachte Hauptmenge desselben mit 3—4 Tropfen conc. Salpetersäure befeuchtet, dann 15 Minuten lang bei allmählich gesteigerter Temperatur erhitzt und schliesslich je 5 Minuten lang auf dem Gebläse bis zur Gewichtsconstanz glüht"; den auf dem Filter verbleibenden Rest der arsensauren Ammonmagnesia trocknet er, wie früher üblich, bei 100°.

Dieses Arbeiten mit gewogenem Filter will Brauner[2]), der sich im Uebrigen Wood anschliesst, gänzlich vermeiden, indem er den auf dem Filter verbleibenden Rest mittels verdünnter Salpetersäure in einen gewogenen Porzellantiegel löst, eindampft und ebenso wie die Hauptmenge in pyroarsensaure Magnesia überführt. Schliesslich schlägt Bunsen[3]) vor, wie früher bereits Ullgren gethan, die Gesammtmenge vom Filter mittels Salpetersäure in einen Platintiegel zu lösen, abzudampfen und zu glühen, ein Weg, dessen sich auch M. A. v. Reis[4]) bedient.

Gerade dieser letztere Weg ist aber wenig zu empfehlen, denn es ist unbequem, grössere Mengen Ammonnitrat, die sich bei der Operation bilden müssen, zu entfernen, weil dasselbe vor der Verflüchtigung schmilzt und dann leicht Verluste durch Verspritzen der Substanz verursacht werden!

Aus der gegebenen Zusammenstellung ist ersichtlich, dass trotz vielseitiger Durcharbeitung immer noch die Möglichkeit vorliegt, die Methode zu vervollkommnen. Sind die Versuchsbedingungen bei der Abscheidung und dem Auswaschen des Niederschlages richtig innegehalten, so könnte sich eine Verbesserung in erster Linie auf den wunden Punkt erstrecken, das Trocknen des Niederschlages vor dem Transport in den Glühtiegel zu umgehen und so mechanische, insbesondere durch das leichte Zerstäuben Verluste zu vermeiden.

Angewendete Methode der Abscheidung und Wägung.

Um über den Wert dahinzielender im Folgenden zu besprechender Versuche ein Urteil erlangen zu können, war es zunächst erforderlich, in geeigneter Weise auf Grund der im obigen mitgeteilten Angaben Arsensäure abzuscheiden und zu bestimmen, und zwar ergab sich nach sorgfältiger experimenteller Prüfung, dass die folgende Combination der gemachten Vorschläge die zuverlässigsten Resultate gab:

0,25—0,35 g Arsensäure[5]) wurden in 100 ccm Wasser gelöst,

1) Auf das Filter und dessen Behandlung nimmt Puller keine Rücksicht, weil er sich bei den betreffenden Versuchen vorher hergestellter reiner arsensaurer Ammoniakmagnesia bedient.

2) Fres. Zts. 16. 57. (1877.)

3) l. c. (1878.)

4) Stahl und Eisen. 9. 270. (1885.)

5) Die zu den Analysen notwendige Arsensäure wurde erhalten, indem eine für jeden Versuch besonders abgewogene Menge reiner, in später zu be-

10 ccm Ammoniak (0,96 sp. G.), 20 ccm Magnesiamischung[1]) und $^1/_3$ Vol. Alkohol hinzugefügt, der Niederschlag nach 48stündigem Stehen[2]) abfiltriert, mit Waschwasser, bestehend aus 2 Vol. starken Alkohol, 1 Vol. Ammoniak, 3 Vol. Wasser[3]), so lange ausgewaschen, bis das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure keine Chlorreaction mehr gab, und bei 100—110° getrocknet.

Filtrat und Waschwasser, in vielen Fällen mittels Behandlung durch Schwefelwasserstoff unter Druck bei 100° auf Arsen geprüft, ergaben keine oder nicht bestimmbare Mengen desselben.

Die getrocknete arsensaure Ammonmagnesia wurde sodann in einem Rose'schen Tiegel nach Puller's Angaben im Sauerstoffstrom vorsichtig über dem Bunsenbrenner zum Glühen erhitzt und schliesslich auf dem Sechsbrenner zu constantem Gewicht gebracht, wozu meistens $^1/_4$—$^1/_2$stündiges Glühen genügte[4]).

Der noch am Filter befindliche Rest des Niederschlages wurde mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure befeuchtet, mit heissem Wasser in einen Porzellantiegel gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der verbleibende Rückstand sehr vorsichtig zum Glühen gebracht.

Trotz der Anwesenheit des salpetersauren Ammons und vorsichtigsten Erwärmens liess sich zuweilen hierbei eine Reduction des Arsens nicht verhindern, indem der — nur 2—3 Milligramm betragende Tiegelinhalt sich beim Vertreiben der Ammonsalze schwarz färbte und ein deutlicher Knoblauchgeruch sich infolge der Verflüchtigung von Arsen bemerkbar machte.

	Angewendet	Gefunden		Differenz	
	As_2O_3	$Mg_2As_2O_7$	As_2O_3		in pCt.
1.	0,3035	0,4739	0,3027	— 0,0008	— 0,26
2.	0,3085	0,4835	0,3088	+ 0,0003	+ 0,10
3.	0,3217	0,5014	0,3203	— 0,0014	— 0,46
4.	0,2985	0,4678	0,2988	+ 0,0003	+ 0,10
5.	0,2614	0,4073	0,2602	— 0,0012	— 0,46

Da, wie erwähnt, die Art der Fällung eine solche war, dass kein Arsen verloren gehen konnte, und da dieselbe ferner das Mit-

---

schreibender Weise gewonnener arseniger Säure mittels conc. Salpetersäure in einem Becherglase oxydiert und die Lösung vollständig eingedampft wurde, wobei die Arsensäure in aus Nadeln bestehenden warzenförmigen Krystallaggregaten zurückblieb.

1) Aus Chlormagnesium.
2) Rammelsberg l. c.
3) Wood l. c.
4) Vergl. S. 20.

ausfallen basischer Salze ausschloss, so beschränkten sich die noch möglichen Fehlerquellen, abgesehen von der geringen Reduction des gelösten Teiles, lediglich auf die Möglichkeit mechanischer Verluste beim Transport in den Glühtiegel.

Der von Bunsen angegebene Weg des Lösens des Gesamtniederschlages in Salpetersäure ermöglicht es wohl, diese Fehlerquelle zu umgehen, ist aber aus den früher[1]) angegebenen Gründen wenig dazu geeignet, weswegen folgende

Versuche, das Trocknen des Niederschlages zu umgehen

gemacht wurden.

Die ausgewaschene arsensaure Ammonmagnesia wurde mit Wasser in einen Rose-Tiegel von 100 ccm Rauminhalt gespült, auf dem Wasserbade abgedampft und, wie oben beschrieben, im Sauerstoffstrom geglüht. Der auf dem Filter verbliebene Rest wurde mit Salpetersäure in einen zweiten Tiegel gelöst und ebenfalls wie früher behandelt.

Von einer ganzen Reihe in dieser Weise ausgeführter Analysen ergab wider Erwarten nicht eine einzige ein richtiges Resultat, vielmehr wiesen alle einen Verlust auf, der erheblich grösser war als der bei der früheren Arbeitsweise gefundene, wie aus Folgendem ersichtlich:

	Angewendet	Gefunden		Verlust As_2O_3	
	As_2O_3	$Mg_2As_2O_7$	As_2O_3		in pCt.
1.	0,2812	0,4294	0,2742	0,0070	2,5
2.	0,2794	0,4200	0,2682	0,0112	4,0
3.	0,3276	0,4930	0,3149	0,0127	3,9

Da der Unterschied zwischen dem früheren und dem jetzigen Verfahren nur darin bestand, dass die arsensaure Ammonmagnesia dort trocken in den Tiegel gebracht, hier aber mit Wasser darin abgedampft war, so konnte die Fehlerquelle nur in diesem Umstande liegen.

Dieselbe beruht auf einer beim Eindampfen eintretenden teilweisen Zersetzung der Verbindung im Sinne nachstehender Gleichung:

$$MgNH_4AsO_4 + 2\,H_2O = Mg(OH)_2 + NH_4H_2AsO_4,$$

worauf beim folgenden Erhitzen und Glühen keine Wiedervereinigung der Componenten, sondern Verflüchtigung von As_2O_5 bezw. As_2O_3 und O_2 nach Fortgang des Ammoniaks stattfindet.

[1]) S. S. 12.

Zersetzung der arsensauren Ammonmagnesia durch heisses Wasser.

Diese wurde durch folgende Versuche festgestellt:

Geht die Zersetzung im Sinne obiger Gleichung vor sich, so wird ein im Verhältnis von $2\,MgO : As_2O_5$ hergestelltes Gemenge von Magnesia und Arsensäure sich beim Eindampfen nur zum Teil verbinden, beim Glühen aber einen Verlust in Folge einer Verflüchtigung von As_2O_5 aufweisen. Deswegen wurde in einem Platintiegel eine gewogene Menge arseniger Säure zu Arsensäure oxydiert, nach vollständigem Abrauchen der Salpetersäure die berechnete Menge reiner Magnesia[1]) hinzugefügt, mit Wasser versetzt und zur Trockne eingedampft. Der Platintiegel wurde zuerst über einem Bunsenbrenner nicht ganz bis zum Glühen erhitzt und gewogen:

Angewendet		Gefunden
$0{,}3018\ As_2O_3 = 0{,}3506\ As_2O_5$ $0{,}1224\ 2\,MgO$	0,4730 g	0,4727 g

wodurch festgestellt war, dass bei mässigem Erhitzen noch die gesamte Arsensäuremenge vorhanden ist.[2])

Als dann stark geglüht wurde, sank das Gewicht auf 0,4513 g; es hatte sich also die nicht gebundene As_2O_5 verflüchtigt.

Die Zersetzung der arsensauren Ammonmagnesia beim Erwärmen mit Wasser liess sich aber auch direkt in folgender Weise nachweisen:

Die durch Fällung von etwa 5 g arsensaurem Ammon erhaltene arsensaure Ammonmagnesia wurde nach vollständigem Auswaschen mehrere Stunden lang auf dem Sandbade mit 600 ccm Wasser digeriert, warm filtriert, das Filtrat durch Eindampfen auf ein passendes Volum gebracht, mit Salzsäure angesäuert und das Arsen unter Druck als Schwefelarsen ausgefällt. Letzteres wurde in Salpetersäure gelöst und in später[3]) zu beschreibender Weise als $Mg_2As_2O_7$ bestimmt. Im Filtrat vom Schwefelarsen wurde nach dem Eindampfen die Magnesia mittels neutralem kohlensauren Ammon gefällt und darauf als MgO gewogen. Es wurde gefunden:

$$0{,}7359\ g\ Mg_2As_2O_7 = 0{,}5460\ g\ As_2O_5$$
$$0{,}0123\ g\ MgO.$$

Dies entspricht dem Molekularverhältnis

$$MgO : As_2O_5 = \frac{123}{40} : \frac{5460}{230}$$
$$= 3 : 23{,}8$$
$$= 1 : 8$$
$$\text{statt } 2 : 1$$

1) Die Magnesia wurde gewonnen durch Fällung von $MgCl_2$ mittels neutralen kohlensauren Ammoniaks, Auswaschen der erhaltenen kohlensauren Ammoniakmagnesia bis zum Verschwinden der Chlorreaction, Lösen in Salpetersäure, wiederholtes Fällen und Auswaschen und Glühen bis zur Gewichtsconstanz (Fresenius, Quant. Anal. II, 865).

2) Ueber die Beständigkeit der Arsensäure bei mässigem Erhitzen siehe auch Seite 37.

3) Siehe Seite 36.

Bei einem zweiten Versuche wurde die aus 5 g arsensaurem Ammoniak gefällte arsensaure Ammoniakmagnesia mit 400 ccm Wasser auf dem Sandbade digeriert, dann erkalten gelassen und nach 12stündigem Stehen in der Kälte filtriert.

200 ccm des Filtrates ergaben, wie oben geschildert behandelt:

$$0{,}1751 \text{ g } Mg_2As_2O_7 = 0{,}1290 \text{ g } As_2O_5$$
$$0{,}0111 \text{ g } MgO.$$

Das entspricht dem Molekularverhältnis:

$$MgO : As_2O_5 = \frac{111}{40} : \frac{1290}{230}$$
$$= 2{,}8 : 5{,}6$$
$$= 1 : 2$$
$$\text{statt } 2 : 1$$

Auch hier ist also ein, wenn auch (wegen der veränderten Bedingungen) viel geringerer als im ersten Versuch, so doch immer noch bedeutender Ueberschuss an As_2O_5 in Lösung gegangen, welcher sich nach dem Verdampfen beim Glühen verflüchtigen muss:

75 ccm derselben Lösung

enthalten nach obiger Analyse	ergaben nach dem Verdampfen
0,0484 g As_2O_5, 0,0041 g MgO,	und vorsichtigen Glühen nur
mussten also einen Rückstand	einen Rückstand von 0,0155 g
geben von 0,0525 g	

woraus folgt, dass sich 0,0370 g As_2O_5 verflüchtigt hatten, und dass der Rückstand selbst bestand aus:

$$0{,}0041 \text{ MgO und } 0{,}0114 \text{ } As_2O_5.$$

Dies entspricht dem Molekularverhältnis

$$MgO : As_2O_5 = \frac{41}{40} : \frac{114}{230}$$
$$= 1 : 0{,}5$$
$$= 2 : 1$$

d. h. im Rückstand lag reine pyroarsensaure Magnesia vor.[1])

[1]) Das Verhalten der arsensauren Ammonmagnesia gegen warmes Wasser legte es nahe, zu untersuchen, ob auch mit kaltem Wasser eine Zersetzung stattfindet: Dann wären nämlich die von Puller (Fres. Zts. X. 53) und Fresenius (Fres. Zts. III. 206) lediglich durch Wägen des Abdampfrückstandes ausgeführten Bestimmungen der Löslichkeit des Körpers in Wasser nicht richtig: 500 ccm Wasser, welche 8 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln mit $MgNH_4AsO_4$ in Berührung geblieben waren, wurden in einer Platinschale eingedampft, das Arsen nach den Angaben Le Roy Mc. Cay's (Chem. News 56. 262) als As_2S_5 in einer Druckflasche gefällt, im Gooch'schen Tiegel filtriert, bei 108° getrocknet und gewogen.

Im Filtrat wurde die Magnesia als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt. Gefunden wurde:

$$0{,}1432 \text{ g } As_2S_5 = 0{,}1063 \text{ g } As_2O_5$$
$$0{,}1039 \text{ g } Mg_2P_2O_7 = 0{,}0375 \text{ g } MgO$$
$$0{,}1438 \text{ g}$$

Durch obige Versuche ist bewiesen, dass die arsensaure Ammonmagnesia beim Erwärmen resp. Eindampfen mit Wasser eine partielle Zersetzung in freie Arsensäure bez. arsensaures Ammon und Magnesia erleidet, und dass sich die erstere beim Glühen des Eindampfrückstandes verflüchtigt, wodurch bedeutende Verluste entstehen.

Nichtsdestoweniger könnte die vorgeschlagene Abänderung der Methode, die arsensaure Ammonmagnesia, mit Umgehung des Trocknens auf dem Filter in einen Tiegel zu spülen, das Wasser zu verdampfen und den Rückstand in pyroarsensaure Magnesia zu verwandeln, angewendet werden, wenn man derart verfährt, dass man den Verdampfungsrückstand nur auf dem Einbrenner gelinde erhitzt. Hierbei verflüchtigt sich wohl Ammoniak und Wasser, nicht aber Arsensäure; so wurde z. B. bei Analyse 1 (Seite 14) das Gewicht der pyroarsensauren Magnesia nach gelindem Erhitzen zu 0,4397 g gefunden, d. h.

gefunden	angewendet
$As_2O_3 = 0{,}2808$ g	0,2812 g

Immerhin aber entbehrt ein solches Verfahren wegen der Schwierigkeit, die richtige Temperatur zu treffen, der gewünschten Sicherheit.

Die andere Fehlerquelle, welche bei der oben angegebenen Arbeitsmethode zu berücksichtigen bleibt, ist, wie erwähnt, die beim Erhitzen des aus salpetersaurer Lösung entstehenden Rückstandes bisweilen eintretende Reduktion.

Dieselbe ist sicher darauf zurückzuführen, dass, abgesehen von dem nicht auszuschliessenden Staube der Luft, Fasern des Filtrierpapiers in die einzudampfende Lösung gelangen, ist also durch Anwendung möglichst glatter, oder jetzt in den Handel kommender sog. „gehärteter“ Filter einzuschränken, aber auch vollständig dadurch zu vermeiden, dass man das Papierfilter gänzlich umgeht und die

Bestimmung der arsensauren Ammonmagnesia mittels des Gooch'schen Tiegels

vornimmt, d. h. sich des Asbests als Filtermaterials bedient:

Die erste derartige Anwendung des Asbests fand wohl von Berzelius zur Filtration des aus Eisen mittels $CuSO_4$ abgeschie-

für	berechnet pCt.	gefunden pCt.
$2MgO$ (80)	74,19	73,92
As_2O_5 (230)	25,81	26,08
(310)	100	100

In der Kälte wird also die arsensaure Ammonmagnesia durch Wasser nicht zersetzt: Die Methode der Löslichkeitsbestimmungen von Puller und Fresenius ist demnach richtig.

denen Kohlenstoffs behufs nachheriger Verbrennung in Sauerstoff statt, wobei ebenfalls das Filtrierpapier ausgeschlossen werden musste. Berzelius bediente sich zu diesem Zwecke kleiner Filterröhrchen, welche nachher in das Verbrennungsrohr eingeschoben wurden, eine Vorrichtung, welche natürlich das direkte Glühen und Wägen von Niederschlägen nicht, oder nur mit grossen Schwierigkeiten, gestattet, besonders wenn es sich um grössere Mengen von Substanz handelt. Dies wurde erst durch den von Gooch[1]) gemachten Vorschlag möglich: Er wendet Tiegel mit durchlöchertem Boden an, auf welchen zuerst der Asbest, sodann der Niederschlag gebracht wird, und in denen die weitere Behandlung des letzteren, Trocknen, Glühen etc. direkt vorgenommen werden kann.

Der sog. Gooch'sche Tiegel hat, wohl aus dem Grunde, dass man das Arbeiten mit demselben für compliziert hielt, sehr mit Unrecht, besonders in Deutschland, nicht die verdiente Beachtung und Verbreitung gefunden. Erst neuerdings hat Paul[2]) denselben zur Bestimmung von Sb_2S_3 auf das Wärmste empfohlen und über seine Verwendung folgende besonders hervorzuhebende Angaben gemacht, die nur wenig verändert sind.

Das Filtermaterial wird in der Weise hergestellt, dass weicher langfaseriger Asbest in kleine Stücke geschnitten, mit starker reiner Salzsäure ausgekocht, durch Schlämmen in einem Siebe von feinen Teilchen befreit, gut ausgewaschen und in vielem Wasser aufgeschwemmt wird.

Zur Herstellung des Filters soll der Tiegel mittels eines sehr dünnwandigen entsprechend weiten Kautschukschlauches in einem mit einer Saugpumpe in Verbindung stehenden Glastrichter befestigt werden. Hier wird besser statt des Trichters eine Röhre, welche unten die Weite einer gewöhnlichen Trichterröhre hat, oben aber so weit ist, dass der Tiegel bis zu einem Drittel hineingesetzt werden kann, verwendet, wodurch eine Bewegung desselben und ein Herausspritzen des Inhalts auch beim plötzlichen Abstellen der Pumpe unmöglich gemacht wird.

Nachdem die Luftpumpe in Thätigkeit gesetzt ist, wird der Asbest in dünnem Strahle in den Tiegel gegossen, bis das Polster so stark ist, dass die Löcher des Tiegelbodens, wenn man den Tiegel gegen das Licht hält, nicht mehr durchscheinen. Darauf wird die Siebplatte in den Tiegel gelegt, letzterer in ein passendes Schälchen gestellt, vorsichtig angewärmt, um das Wasser zu vertreiben, einen Augenblick auf dem Sechsbrenner oder Gebläse geglüht und gewogen, wobei das Schälchen den Tiegelinhalt vor den Flammengasen schützt und das Ganze so handlich macht, dass

1) Chem. News 37. 181.
2) Fres. Zts. 31. 537.

man den Tiegel am besten während des Trocknens, Glühens und Wägens[1]) darin belässt[2]).

Je nach der Natur des abzuscheidenden Körpers wird man bei Benutzung des Gooch'schen Tiegels verschieden verfahren müssen. Dies festzustellen ist in wenigen Vorversuchen möglich und kann der allgemeinen Anwendung des Tiegels nicht entgegenstehen. —

Handelt es sich um das Abfiltrieren der arsensauren Ammonmagnesia, so lässt man die Luftpumpe nur so lange kräftig saugen, als die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durchfliesst, vermindert aber beim Einbringen des Niederschlages den Druck erheblich und kann sogar schliesslich die Verbindung zwischen Saugflasche und Luftpumpe gänzlich lösen: Dadurch behält nämlich der Niederschlag seine lockere Beschaffenheit und lässt sich viel schneller auswaschen, als wenn er durch zu kräftige Wirkung der Luftpumpe dicht zusammengesaugt wird. Unter Innehaltung dieser Arbeitsbedingungen wurden, indem im Uebrigen nach den auf Seite 12 ff. gemachten Angaben verfahren wurde, die folgenden recht befriedigenden Werte erhalten.

	Angewendet	Gefunden		Differenz	
	As_2O_3	$Mg_2As_2O_7$	As_2O_3		in pCt.
1.	0,2946	0,4605	0,2941	— 0,0005	— 0,17
2.	0,3172	0,4960	0,3168	— 0,0004	— 0,13
3.	0,3031	0,4755	0,3037	+ 0,0006	+ 0,2
4.	0,2314	0,3611	0,2307	— 0,0007	— 0,3
5.	0,3029	0,4746	0,3031	+ 0,0002	+ 0,06
6.	0,3068	0,4802	0,3067	— 0,0001	— 0,03

Es bleibt aber nun noch eine weitere, bisher nicht erwähnte, jedoch bei den obigen Analysen schon berücksichtigte Fehlerquelle.

Hier wurde so verfahren, dass der Niederschlag erst auf dem Einbrenner, sodann auf dem Sechsbrenner geglüht wurde. Auch

1) Der Angabe von Ripper (Zeit. f. anorg. Chem. II. 40) dass es nicht gelinge, den Tiegel auf ein genügend constantes Gewicht zu bringen, muss, ebenso wie dies kürzlich bereits von Seiten J. J. Phinney's (Americ. Journ. III. 45. 468) geschehen ist, entschieden widersprochen werden: Es wurde z. B. gefunden als Gewicht vom Tiegel + Asbest nebst dem Schälchen:

nach 3 Min. langem Glühen auf dem Sechsbr. 43,0869 g.
„ 5 „ „ „ „ „ Gebläse 43,0869 g.
„ dem Filtrieren von 100 ccm. HCl (1. 12)
und 5 Min. langem Glühen auf dem Gebläse 43,0868 g.

2) Gooch'sche Tiegel nebst Siebplatte und Schälchen werden jetzt von der Königlichen Porzellan-Manufaktur angefertigt und zeichnen sich vor anderen im Handel vorkommenden Sorten dadurch aus, dass sie sehr dünnwandig sind und ohne Gefahr des Zerspringens den höchsten Temperaturen ausgesetzt werden können.

die Feststellung dieser Bedingung bedurfte zuvor eingehender Ermittelungen, da sich herausstellte, dass

Verluste bei zu scharfem Glühen der pyroarsensauren Magnesia

stattfinden können.

Ueber die Temperatur, welche notwendig ist, um die pyroarsensaure Magnesia gewichtsconstant zu erhalten, sind nämlich die Angaben verschieden:

Rose[1]) wendet „sehr starke Rotglühhitze“ an; Puller[2]) glüht „über dem Gebläse“; Wood[3]) glüht „je 5 Minuten über dem Gebläse“; Brauner[4]) glüht „stark“: Reichel[5]) glüht „10 Minuten lang ziemlich heftig“.

In vorliegender Untersuchung wurde gefunden, dass das Gewicht nach ein- bis zweimaligem ¼—½stündigen Glühen über dem Sechsbrenner constant ist, wie folgende Wägungen zeigen[6]):

1.	20	Minuten	auf dem	Sechsbrenner	0,4808 g
	30	„	„	„	0,4802 „
	30	„	„	„	0,4802 „
2.	15	„	„	„	0,4960 „
	30	„	„	„	0,4960 „
3.	20	„	„	„	0,4756 „
	25	„	„	„	0,4755 „

Wendet man aber darauf sehr starke Gebläsehitze an, deren Erreichung bei den verbesserten Brennerconstructionen leicht möglich ist, so nimmt das Gewicht des Tiegelinhaltes noch fortwährend, und zwar je nach der Zeitdauer des Glühens und nach der Temperatur, um 0,5—1 mg aber auch um mehr ab[7]).

1.	30	Minuten	auf dem	Sechsbrenner	0,3612 g
	30	„	„	„	0,3611 „
	30	„	„	Gebläse	0,3602 „
	25	„	„	„	0,3596 „
	30	„	„	„	0,3587 „
	40	„	„	„	0,3576 „
	30	„	„	„	0,3572 „
2.	20	„	„	Sechsbrenner	0,4614 „
	30	„	„	„	0,4605 „
	30	„	„	„	0,4605 „
	40	„	„	Gebläse	0,4580 „

Der eintretende Gewichtsverlust ist fraglos durch eine teilweise

---

1) Fres. Zts. I. 417.
2) ibid. X. 62.
3) ibid. XIV. 356.
4) ibid. XVI. 57.
5) ibid. XX. 89.
6) Vergl. Anal. 6, 2, 3 a. v. S.
7) Vergl. Anal. 4, 1 a. v. S.

Zersetzung der pyroarsensauren Magnesia in Magnesia und sich verflüchtigende $As_2O_3 + O_2$ bedingt.

Als, um darüber Aufschluss zu erhalten, auf dem Sechsbrenner gewichtsconstante pyroarsensaure Magnesia in einem Porzellanrohr unter Durchleitung eines trockenen Luftstromes 2 Stunden lang der Hitze eines guten Verbrennungsofens ausgesetzt und, nach Entfernung des die Substanz enthaltenden Schiffchens, das Rohr mit Ammoniak ausgespült wurde, konnte in der That in der zunächst zur Trockne verdampften, sodann mit HCl angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoff eine deutliche gelbe Fällung von As_2S_3 erhalten werden, was, da dieses sofort in der Kälte geschah, nicht etwa durch aus dem Schiffchen verstäubte pyroarsensaure Magnesia veranlasst sein konnte.

Hierdurch ist bewiesen, dass bei zu starker Glühhitze eine Verflüchtigung von As_2O_5 aus $Mg_2As_2O_7$ eintritt, und es empfiehlt sich, die gegebene Vorschrift des $^1/_4$—$^1/_2$stündigen Glühens auf dem Sechsbrenner innezuhalten.

Abschnitt II.

Bestimmung des Arsens als As_2S_3.

Die Bestimmung des Arsens als Arsentrisulfid wird von H. Rose in der ersten Auflage seines Handbuches der analytischen Chemie[1]) fast schon genau so beschrieben, wie sie jetzt noch gebräuchlich ist.

Es wird dort empfohlen, „Schwefelwasserstoff so lange durch die Auflösung der arsenigen Säure strömen zu lassen, bis diese vollständig damit gesättigt, und sie dann an einen sehr mässig erwärmten Ort zu stellen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Durch diese Massregel sollen die letzten Spuren von Schwefelarsenik, welche in einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit aufgelöst bleiben, vollständig niedergeschlagen werden.“

Später[2]) wird angeraten, „den gelösten Schwefelwasserstoff unter mässigem Erwärmen der Flüssigkeit durch Kohlensäure zu vertreiben;“ auch wird bereits in der 4. Auflage[3]) darauf aufmerksam gemacht, dass es für die Fällung der arsenigen Säure aus einer verdünnten wässerigen Lösung notwendig ist, Chlorwasserstoffsäure hinzuzusetzen.

1) Berlin 1829, S. 343.
2) 6. Aufl. 1871, S. 390.
3) 1838. (2. und 3. Aufl. standen nicht zu Gebote.)

Ueber die Menge derselben finden sich keine genauen Angaben.

Nach Puller[1]) soll die Lösung „stark sauer“ und „ein grösserer Zusatz ohne fördernden Nutzen“ sein[2]).

Das gefällte, mit Wasser gewaschene Trisulfid, welches nach Rose „bei sehr gelinder Temperatur“ (1. Auflage) resp. bei 100° (6. Auflage), nach Bunsen[3]) bei 100° getrocknet werden soll, ist nun, „auch wenn die Lösung der arsenigen Säure keine reducierbaren Substanzen enthielt, nicht ganz rein, sondern mit Schwefel aus dem aufgelöst gewesenen Schwefelwasserstoff gemengt[4]).“

Deshalb empfiehlt Rose, einen Teil des auf gewogenem Filter getrockneten Schwefelarsens zu oxydieren und, nach Ermittelung des Schwefelgehaltes als $BaSO_4$, das Arsen aus der Differenz zu bestimmen, während Bunsen den Schwefel dadurch entfernt, dass er vor dem Trocknen 8—10 Mal mit Wasser, 2 Mal mit Alkohol, 4 Mal mit Schwefelkohlenstoff und schliesslich wieder 3 Mal mit Alkohol auswäscht.

Da nach Puller der Schwefelkohlenstoff sich „nicht oder nur schlecht mit den zur Verdrängung des Wassers angewandten Flüssigkeiten (Alkohol und Aether) mischt und dadurch von seiner Wirkung einbüsst“, schlägt dieser vor, den scharf getrockneten Niederschlag auf dem Filter mit Kohlenstoffdisulfid so zu behandeln, „dass man die ersten 50 ccm in Portionen von 10 ccm und wiederholt zum Uebergiessen anwendet, die späteren Mengen jedoch nach und nach zu 5 und 10 ccm durchlaufen lässt, um die letzten Spuren des Schwefels zu beseitigen“.

Uebrigens soll, wie er angiebt[5]) die Behandlung mit CS_2 fast zu vernachlässigen sein, wenn der Schwefelwasserstoff unmittelbar nach der Fällung durch Kohlensäure vertrieben wird. —

Wie die Angaben in den neueren Lehrbüchern zeigen, wird im Wesentlichen noch heute die eine oder andere der angeführten Vorschriften empfohlen, denn die von Puller und Bunsen gegebenen analytischen Daten lassen die nach ihren Angaben ausgeführte Methode als eine äusserst exakte erscheinen.

Nichtsdestoweniger hat es nicht an zahlreichen Versuchen gefehlt, dieselbe durch eine andere zu ersetzen und, nach der bei Trennungen fast immer notwendigen Abscheidung des Arsens als Schwefelarsen, dieses in anderer Form zur Wägung zu bringen oder massanalytisch zu bestimmen[6]). Diese Bemühungen haben fast

1) Fres. Zts. X. 45.

2) Bei seinen eigenen Versuchen wird jedoch eine, jedenfalls nicht stark sauer zu nennende, Lösung von 0.2 g As_2O_3 in 500 ccm H_2O und 10 ccm HCl ebenso vollständig und glatt gefällt, wie bei Anwesenheit von grösseren Säuremengen.

3) Liebig's Ann. 192, 305.

4) Rose, Hdb. d. anal. Chem. 1. Aufl. S. 344.

5) l. c. p. 45.

6) Ueber massanalytische Bestimmungen von As_2S_3 siehe u. a. Kessler,

durchweg zu keinem positiven Ergebnis geführt und nicht vermocht, die direkte Wägung von As_2S_3 zu ersetzen, obgleich die Benutzung gewogener Filter unbequem und zeitraubend ist, und infolge der hygroskopischen Eigenschaften des Filtrierpapiers die grösste Genauigkeit ausschliesst.

Schon vor längerer Zeit hat deswegen Mohr[1]) vorgeschlagen, das Filter zu eliminieren, nämlich das Arsentrisulfid durch Ammoniak in eine gewogene Schale zu lösen und auf dem Wasserbade zur Trockne zu dampfen, wodurch das richtige Gewicht erhalten werden soll.

Noch einfacher und bequemer musste jedoch auch hier

die Anwendung des Gooch'schen Tiegels für die Bestimmung des Arsentrisulfides

erscheinen.

Arbeitsweise.

Die zur Prüfung dieser Methode dienenden Versuche wurden in folgender Weise angestellt:

Abgewogene Mengen reiner arseniger Säure wurden in saurem kohlensauren Kali unter Erwärmen auf dem Wasserbade oder in etwas Natronlauge[2]) gelöst, mit 200 oder 400 ccm Wasser verdünnt (nähere Angaben befinden sich bei jedem Versuch), 100 ccm Salzsäure (1,12 sp. G.) hinzugesetzt und 1—1½ Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet. Entweder wurde letzterer durch einstündiges Einleiten von Kohlensäure verdrängt, oder aber der Niederschlag 10 Minuten nach beendeter Fällung — innerhalb welcher Zeit er sich genügend abgesetzt hatte — filtriert und mit Wasser gut ausgewaschen.

Die am Einleitungsrohr stets anhaftenden Spuren des Sulfides wurden in einem Tropfen Ammoniak gelöst und durch Einfliessenlassen in die saure Fällungsflüssigkeit wieder abgeschieden, während die am Becherglase haftenden Teilchen sich mittels einer Gummifahne abreiben liessen.

Das Trocknen des Schwefelarsens geschah im Luftbade bei 105—110°[3]).

Zur Filtration im Gooch'schen Tiegel ist zu bemerken, dass man gut daran thut, den Niederschlag erst nach mehrmaliger Decantation in den Tiegel zu bringen, weil derselbe wegen seiner amorphen Beschaffenheit rasch die Löcher des Tiegelbodens resp. der Siebplatte verstopft und dann das Auswaschen erschwert. Befindet sich der Niederschlag im Tiegel, so saugt man ihn vor dem

---

Poggd. Ann. 95, 213. 118, 17. Waitz, Fres. Zts. X. 158. Graeger, Fres. Zts. IV. 438. Champion u. Pellet, Bull. soc. chim. 26, 541.

1) Lehrbuch der Titriermethoden. 6. Aufl. p. 366.

2) Vergl. p. 40.

3) Die Gründe für die angegebene Behandlungsweise werden später erörtert werden. S. p. 39.

Auswaschen zur Trockenheit ab, wobei die am Tiegelboden fest anliegende Masse kleine Spalten bekommt und dem Waschwasser leichteren Durchgang gewährt, während trotzdem der starke Druck der Luftpumpe ein genügendes Durchdrungenwerden der Substanz und vollständiges Auswaschen bewirkt:

	Angewendet As_2O_3	Fällungsflüssigkeit.	Art der Behandlung.	Schwefelarsen gefunden	Schwefelarsen berechnet	Ueberschuss	Ueberschuss Proz.
1.	0,2079	400 aq 100HCl	1 St. SH_2 1 St. CO_2	0,2597	0,2583	0,0014	0,5
2.	0,2080	do.	1 St. SH_2	0,2603	0,2584	0,0019	0.7
3.	0,2147	do.	1 St. SH_2 1 St. CO_2	0,2692	0,2667	0,0025	0,9

Die gefundenen Werte weisen durchweg einen Ueberschuss auf: Um festzustellen, ob derselbe als Schwefel vorhanden war, wurde die in den Niederschlägen vorhandene Schwefelmenge bestimmt.

Bestimmung des Schwefels im Niederschlage.

Zu diesem Zwecke wurde der Gooch'sche Tiegel mit Inhalt in ein Becherglas gestellt, letzteres mit einem durchbohrten Uhrglase bedeckt und vorsichtig rauchende Salpetersäure (1,52 sp. G.) durch die Oeffnung des Uhrglases zugesetzt. Nachdem die heftigste Reaction vorüber war, wurde auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Oxydation erwärmt, der Inhalt des Becherglases in eine Schale gespült, eingedampft und dies, um jede Spur von Salpetersäure, welche bekanntlich leicht den schwefelsauren Baryt verunreinigt, zu entfernen, unter Zusatz von Salzsäure dreimal wiederholt.

Vor der Ausführung der Schwefelsäurebestimmungen war zunächst festzustellen, ob die Gegenwart von Arsensäure keinen Einfluss auf die Fällung des $BaSO_4$ hat, was bei der grossen Neigung desselben, Fremdkörper aufzunehmen, nicht ausgeschlossen erscheinen musste.

Versuch 1.

0,35 g As_2O_5 wurden mit einer solchen Menge titrierter Schwefelsäure versetzt, wie sich bei der Oxydation einer entsprechenden Quantität Schwefelarsens gebildet haben würde.

Die Flüssigkeit wurde mit 350 ccm Wasser verdünnt und durch 5 ccm verdünnte Salzsäure angesäuert; zur Fällung wurden 15 ccm $BaCl_2$-Lösung (1 ccm = 0,0821 g) verwendet.

Der Gehalt der Schwefelsäure war maassanalytisch zu 0,004826 g H_2SO_4 im ccm festgestellt worden.

Angewendet
90,1 ccm = 0,4348 g H_2SO_4.

Gefunden
1,0334 $BaSO_4$ = 0,4346 g H_2SO_4.

Versuch 2.

Ohne Arsensäure unter sonst gleichen Bedingungen.

Angewendet Gefunden

91 ccm = 0,4391 g H_2SO_4. 1,0426 $BaSO_4$ = 0,4385 H_2SO_4.

90 ccm der angewendeten H_2SO_4 ergaben also:

maassanalytisch bestimmt: 0,4343 g H_2SO_4

gewichtsanal. mit Zusatz von As_2O_5: 0,4341 g „

„ ohne „ „ „ 0,4337 g „

Die Anwesenheit von Arsensäure ist demnach ohne merklichen Einfluss auf die Schwefelsäurebestimmung. —

Die Ausführung der Schwefelbestimmungen in den oben erhaltenen Niederschlägen ergab nun die folgenden Werte:

	As_2O_3 Angewendet	As_2S_3 berechnet	As_2S_3 gefunden	Ueberschuss	Gefunden $BaSO_4$ =	Schwefel S	Schwefel berechnet aus As_2O_3	Schwefel Ueberschuss
1.	0,2079	0,2583	0,2597	0,0014	0,7497	0,1027	0,1008	0,0019
2.	0,2080	0,2584	0,2603	0,0019	0,7544	0,1035	0,1009	0,0026
3.	0,2147	0,2667	0,2692	0,0025	0,7765	0,1066	0,1041	0,0025

Wie ersichtlich, ist also das gefundene Plus in dem Schwefelniederschlage durch Schwefel bedingt, und es war nun entweder der freie Schwefel, wie Bunsen empfiehlt[1]) vor dem Trocknen, oder wie Puller anrät, nach denselben durch Schwefelkohlenstoff zu extrahieren.

Extraction des Schwefels.

Von dem Bunsen'schen Verfahren wurde nach einigen Versuchen abgesehen, da der Schwefelkohlenstoff das durch die Wirkung der Luftpumpe fest zusammengeballte Schwefelarsen nur wenig zu durchdringen schien, und trotz zehn- und mehrmaligen Anfüllens des Tiegels mit dem Extractionsmittel nur minimale Mengen Schwefel (—0,4 mg) ausgezogen wurden, und da sich ausserdem der Uebelstand bemerkbar machte, dass beim Verdrängen des Schwefelkohlenstoffs durch Alkohol der letztere trübe durch's Filter ging, eine Beobachtung, welche auch Brauner und Tomiček[2]) bei ähnlicher Gelegenheit gemacht haben.

Zum Extrahieren nach dem Trocknen empfiehlt es sich, den Tiegel mit dem Schwefelarsen auf einen zweiten leeren Gooch'schen Tiegel und beide zusammen in ein Becherglas zu setzen, welches mit 50 ccm Schwefelkohlenstoff beschickt ist. Ein mit kaltem Wasser gefülltes Kölbchen wird auf das Becherglas gestellt und

1) l. c.

2) Monatshefte f. Chemie 1887. 607.

das Ganze auf ein Wasserbad gesetzt, wobei, sobald der Schwefelkohlenstoff in's Sieden gerät, das Kölbchen, welches von Zeit zu Zeit mit frischem Wasser gefüllt werden muss, als Rückflusskühler dient. Der Schwefelkohlenstoff träufelt in den ersten Tiegel und durch den Boden desselben und den des zweiten Tiegels in das Becherglas zurück.

Auf diese Weise musste das immer in Dämpfen siedenden Schwefelkohlenstoffs befindliche Sulfid rasch und vollständig extrahiert werden.

Nichtsdestoweniger gelang es aber auch bei einstündiger und länger dauernder Behandlung nicht, soviel Schwefel auszuziehen, als dem oben erhaltenen Ueberschuss entspricht, und der Rückstand ergab immer noch ein höheres Gewicht als das berechnete.

Auch dieses jetzt noch verbleibende Plus stellte sich, bei der nun vorgenommenen Bestimmung des Schwefels als $BaSO_4$, als durch Schwefel bedingt heraus[1]):

	Angewendet As_2O_3	Füllungsflüssigkeit.	Behandlung.	SH_2-Niederschlag vor der Extraction.	SH_2-Niederschlag nach der Extraction.	Verdampfungsrückstand von CS_2	As_2S_3 gefunden	As_2S_3 berechnet	As_2S_3 Ueberschuss
1.	0.2240	200 aq. 100 HCl.	$1^1/_2$ St. SH_2	0.2807	0.2796	0,0010	0,2796	0,2783	0,0013
2.	0,2117	do.	do.	0,2645	0,2638	0,0009	0,2638	0,2630	0,0008
3.	0,2286	do.	do.	0,2861	0,2852	0,0011	0,2852	0,2840	0,0012
4.	0,2412	do.	do.	0,3019	0,3012	0,0010	0,3012	0,2997	0,0015
5.	0,2433	do.	do.	0,3042	0,3037	0,0006	0,3037	0,3023	0,0014
6.	0,2301	do.	do. 1 St. CO_2	0,2876	0,2868	0,0008	0,2868	0,2859	0,0009

	Schwefel im extrahierten As_2S_3			
	$BaSO_4$	S	berechnet aus As_2O_3	Ueberschuss.
5.	0,8734	0,1199	0,1180	0,0019
6.	0,8220	0,1128	0,1116	0,0012

Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen, dass die Extraction des Schwefels durch Schwefelkohlenstoff unvollständig ist.

Wäre nun der Ueberschuss im Gewichte des Niederschlages wirklich durch freien Schwefel verursacht, so ist nicht einzusehen, weshalb derselbe nicht durch siedenden Schwefelkohlenstoff

1) Das Schwefelarsen wurde vor und nach der Extraction gewogen, und als Controle der zum Extrahieren benutzte Schwefelkohlenstoff in einer gewogenen Platinschale verdampft.

ausgezogen werden sollte. Als einzige Erklärung dafür bliebe die Annahme, dass der Niederschlag so compact wäre, dass er vom Extractionsmittel nicht vollständig durchdrungen würde. Das erscheint aber bei der oben beschriebenen Extractionsweise recht unwahrscheinlich; viel mehr für sich hat die im folgenden Abschnitt ausführlicher begründete Annahme, dass der vom Schwefelkohlenstoff nicht extrahierbare Schwefel garnicht als solcher, sondern als SH_2 im Schwefelarsen vorhanden ist, d. h., dass dieses etwas beim Trockenen nicht zersetztes Arsensulfhydrat[1]) enthält.

Gehalt des As_2S_3 an H_2S.

Obgleich die Eigenschaft des As_2S_3, infolge hartnäckigen Festhaltens von SH_2, ein geringes Plus zu ergeben, für die Brauchbarkeit der Arsentrisulfid-Methode kaum schwer ins Gewicht fallen wird, so kommt sie doch in anderer Hinsicht in Betracht:

Bestimmung von As_2S_3 nach Classen und Ludwig.

Classen und Ludwig[2]) bedienen sich zur Trennung des Arsens von Antimon und Zinn der Fischer'schen Methode des Abdestillierens von Arsen mit Eisenchlorür und Salzsäure und wollen das im Destillat befindliche Arsen in folgender Weise bestimmen:

Nach dem Verdünnen mit Wasser wird die Luft aus der Flüssigkeit durch einen starken Kohlensäurestrom vollständig ausgetrieben, dann das Arsen mit Schwefelwasserstoff gefällt und dessen Ueberschuss wieder durch Kohlensäure vertrieben, bis ein mit Bleiacetat getränktes Papier durch die austretenden Gase nicht mehr gebräunt wird.

Nach dem Absetzen des Niederschlages wird die klare Flüssigkeit abgehebert, das in der stark salzsauren Flüssigkeit zurückbleibende Schwefelarsen durch Ammoniak in Lösung gebracht und darauf mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd gekocht. Die dabei gebildete Schwefelsäure wird nach dem Ansäuern als $BaSO_4$ bestimmt und daraus die Menge des Trisulfides bez. Arsens berechnet.

Wenn nun schon getrocknetes Trisulfid SH_2 zurückhält, so musste man erwarten, dass dies noch in viel höherem Maasse bei dem feuchten Körper der Fall sein würde, und dass also die auf den ersten Blick recht empfehlenswert erscheinende Methode von

1) Eine Stütze findet diese Annahme in einer Beobachtung, welche Nilson (Journal f. pract. Ch. 14. 145) bei seinen ausführlichen Arbeiten über Schwefelarsenverbindungen machte.

Er schreibt darüber: „Der Gehalt an freiem Schwefel des Pentasulfids konnte aus keiner anderen Ursache hergeleitet werden, als dass dasselbe ursprünglich in Verbindung mit SH_2 als Sulfhydrat gefällt war . . . . , welches nachher in Berührung mit Luft beim Trocknen eine vollständige oder beinahe vollständige Zerlegung erlitten hatte" und a. a. S. p. 150 „das Sulfid behält nämlich hartnäckig etwas Schwefelwasserstoff" . . . .

2) Ber. d. d. chem. Ges. 18. 1112.

Classen und Ludwig eine nicht berücksichtigte Fehlerquelle einschliesse.

Um dies festzustellen, wurden abgewogene Mengen reiner arseniger Säure wie früher gelöst, die Lösung auf 300—400 ccm verdünnt mit 100 ccm Salzsäure angesäuert, 1—1½ Stunden Kohlensäure eingeleitet, dann das Arsen durch Schwefelwasserstoff gefällt und letzterer durch Kohlensäure so vollständig verdrängt, dass die Flüssigkeit (nicht allein die austretenden Gase) Bleiacetatpapier nicht mehr bräunte, also genau so verfahren, wie von Classen und Ludwig angegeben.

Nun wurde jedoch, anstatt direkt mit NH_3 und H_2O_2 zu oxydieren, der Niederschlag abfiltriert, gut ausgewaschen und in dem zur Fällung benutzten Becherglase, in welchem auf diese Weise die festhaftenden Teilchen von As_2S_3 verbleiben durften, mitsamt dem Filter[1]) durch rauchende Salpetersäure oxydiert. Durch mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure wurde wieder die Salpetersäure aus der Lösung entfernt und dann die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt:

	Angewendet	Gefunden		Berechnet	S-Ueberschuss	
	As_2O_3	$BaSO_4$	S.	S.		in pCt.
1.	0,2900	1,0793	0,1482	0,1406	0,0076	5,4
2.	0,7393	2,6966	0,3703	0,3584	0,0119	3,3
3.	0,8335	3,0707	0,4216	0,4041	0,0175	4,3

Das Einleiten von Kohlensäure vor der Fällung hat keinen wesentlichen Einfluss auf die Menge des überschüssigen Schwefels, wie folgende Versuche, bei denen es unterblieb, zeigen:

	Angewendet	Gefunden		Berechnet	S-Ueberschuss	
	As_2O_3	$BaSO_4$	S.	S.		in pCt.
4.	0,2790	1,0393	0,1427	0,1353	0,0074	5,5
5.	0,2731	1,0374	0,1424	0,1324	0,0100	7,6
6.	0,2705	1,0086	0,1385	0,1311	0,0074	5,6

Vergleicht man nun die obigen Schwefelbestimmungen im ungetrockneten mit den früher (S. 25) im getrockneten Schwefelarsen ausgeführten, so ist ersichtlich, dass in der That der im ersten Falle gefundene Schwefelüberschuss weit grösser ist, als im zweiten.

1) Bei No. 5 und 6 wurde der Gooch'sche Tiegel verwendet.

Ueberschuss des Schwefels in pCt.	Durchschnitt.
Vor dem Trocknen: 3,3. 4,3. 5,4. 5,5. 5,6, 7,6.	5,3
Nach dem Trocknen: 1,9. 2,5. 2,6.	2,3

Ist nun die einfache Erklärung für diese Thatsachen, dass das frisch gefällte Arsentrisulfid Sulfhydrat enthält, und dass letzteres sich beim Trocknen (nicht vollständig aber teilweise) zersetzt, richtig, so muss der bei der Zersetzung entweichende Schwefelwasserstoff sich nachweisen lassen.

Dies geschah in folgenden Versuchen:

Versuch 1.

Aus 0,3 g As_2O_3 wurde in gewöhnlicher Weise das Sulfid gefällt, ausgewaschen, vom Filter in ein Schiffchen gebracht und in einer Glasröhre im Luftbade unter Durchleiten von trockener Luft bei 100—103° getrocknet. Die entweichenden Dämpfe traten in eine mit einer Lösung von Brom in Bromkali beschickte Vorlage.

Nach 4stündigem Trocknen wurde der Inhalt der Vorlage zur Vertreibung des Broms eingedampft und durch Fällung mit Chlorbarium gefunden 0,0155 $BaSO_4$ = 0,0020 S.

Es war also eine beträchtliche Menge Schwefelwasserstoff entwichen.

Versuch 2.

Bei diesem mit einer gleichen Menge As_2S_3 durchgeführten Versuch wurde das Schiffchen mit seinem Inhalt erst einige Zeit auf dem Wasserbade vorgetrocknet[1]) und dann 1½ Stunden, wie oben beschrieben, weiter behandelt. Jetzt wurde, wie zu erwarten, weniger Schwefel gefunden, nämlich

$$0{,}0038\ BaSO_4 = 0{,}0005\ S$$

und nach weiteren 3 Stunden noch

$$0{,}0034\ BaSO_4 = 0{,}0005\ S,$$

wodurch sich zeigt, wie fest der Schwefelwasserstoff gebunden ist.

Aus den mitgeteilten Ergebnissen geht demnach hervor, dass das Arsentrisulfid Sulfhydrat enthält, welches zum Teil beim Trocknen beständig ist, zum Teil aber zersetzt wird:

$$2\ As(SH)_3 = As_2S_3 + 3\ SH_2.$$

Von diesem Schwefelwasserstoff entweicht ein Teil, ein anderer wird durch den Sauerstoff der Luft oxydiert:

$$SH_2 + O = H_2O + S$$

und der dabei entstehende freie Schwefel ist durch Schwefelkohlenstoff extrahierbar.

1) Ein mit Bleiacetat getränktes Papier bräunt sich, wenn es längere Zeit mit den vom Schwefelarsen aufsteigenden Dämpfen in Berührung bleibt. S. a. Nilson l. c.

Die Methode von Classen und Ludwig zur Bestimmung des Schwefelarsens ist daher nicht brauchbar.

Fragt man sich nach dem Grunde, weswegen die Resultate der genannten Forscher mit den berechneten Werten übereinstimmen, so muss man zu dem Schlusse kommen, dass sich mehrere Fehlerquellen compensierten, indem, auf hier nicht zu untersuchende Weise, ein Arsenverlust eintrat, der durch den Schwefelüberschuss ausgeglichen wurde.

Das Arbeiten mit dem Gooch'schen Tiegel hatte sich im Vorigen als guter Ausweg zur Vermeidung des Wägens auf dem Filter gezeigt.

Es blieb jetzt noch die erwähnte

Bestimmung des Arsentrisulfids nach Mohr

durch Lösen desselben in Ammoniak und Eindampfen zu prüfen.

Das wie früher gefällte, bis zum Verschwinden der Chlorreaction mit Wasser ausgewaschene Schwefelarsen, wurde mittels Ammoniak vom Filter in einen grossen gewogenen Porzellantiegel gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Dies lässt sich jedoch nicht glatt bewerkstelligen, da sich bald an der Oberfläche eine das Eindampfen verhindernde Haut bildet, welche nur durch fortwährendes Umrühren mit einem kleinen gewogenen Glasstabe zerstört werden kann.

Nach dem Eindampfen wurde im Luftbade bei 105—110° und zwar jedesmal 1—1½ Stunden getrocknet.

1. Angewendet 0,2070 g As_2O_3
   1. Wägung 0,2582 „ Berechnet 0,2572 g As_2S_3
   2. „ 0,2553 „
   3. „ 0,2548 „
   4. „ 0,2541 „
   5. „ 0,2531 „
   6. „ 0,2523 „
   7. „ 0,2521 „
2. Angewendet 0,1307 „ As_2O_3
   1. Wägung 0,1629 „ Berechnet 0,1624 g As_2S_3
   2. „ 0,1616 „
   3. „ 0,1603 „
   4. „ 0,1592 „
   5. „ 0,1590 „

Das Schwefelarsen zeigte demnach hier ein ganz anderes Verhalten als beim Trocknen im Gooch'schen Tiegel.

Während es in demselben meistens schon nach dem ersten Trocknen gewichtsconstant ist, nimmt hier das Gewicht fortwährend ab, was nur durch eine Oxydation veranlasst sein kann. Hierauf deutet auch ein beim Trocknen auftretender schwacher Geruch nach schwefeliger Säure.

Im Gooch'schen Tiegel sind die Verhältnisse für eine Oxy-

dation nicht günstig, weil der Niederschlag in compacten Stücken am Tiegelboden liegt, während hier beim Verdampfen des Lösungsmittels das Schwefelarsen sich in feinster Verteilung an den Wänden des Tiegels absetzt und so der Luft eine ausserordentlich grosse Oberfläche darbietet[1]). Mohr, der anscheinend den Niederschlag nur einmal trocknete, findet zwar in einem von zwei Versuchen den richtigen Wert. Die in den oben angegebenen Versuchen erhaltenen Resultate zeigen aber, dass bei einer Wiederholung der ersten Wägung, welche beim Arbeiten mit unbekannten Mengen Substanz stets nötig ist, unrichtige Werte erhalten werden, und dass deshalb Mohr's Vorschlag, abgesehen von den Schwierigkeiten, die das Eindampfen der ammoniakalischen Lösung verursacht, zu verwerfen ist[2]). —

Bei mineralanalytischen Arbeiten pflegt man die direkte Wägung des Schwefelarsens meistens zu umgehen. Man wendet dort[3]) die

Ueberführung von Schwefelarsen in Arsensäure und Bestimmung dieser als $Mg_2As_2O_7$

an, weil man meistenteils mit Arsensäure enthaltenden Lösungen zu thun hat. Zwar ist die von Bunsen[4]) vorgeschlagene Bestimmung des Arsens als Arsenpentasulfid von Le Roy Mc Cay[5]), Brauner und Tomicek[6]), Thiele[7]), Neher[8]) u. a. geprüft und modificiert worden, aber die von diesen Autoren vorgeschriebenen Bedingungen, welche einzuhalten sind, um eine Reduction der Arsensäure und die dadurch bedingte Fällung von Arsentrisulfid zu vermeiden, sind so subtil und teilweise widersprechend, dass sie nicht sehr einladend erscheinen.

Neher schreibt z. B. vor, die Fällung in stark salzsaurer Lösung in der Kälte zu bewerkstelligen, während Thiele feststellt, dass dabei ein Gemenge von As_2S_3 und As_2S_5 ausfalle. Will man

---

1) Nilson machte (Journal f. prakt. Chem. 14. 152) beim Trocknen von Arsenpentasulfid bei 100° eine ähnliche Beobachtung: „Sein Gewicht wurde hierbei nicht constant und nahm unaufhörlich ab; es zeigte sich, dass das Sulfid bei dieser Temperatur eine Oxydation erlitten und sich mit arseniger Säure bedeckt hatte . . . Ausserdem zeigt Arsentrisulfid leicht constantes Gewicht . . ., mehrmals ist es jedoch eingetroffen, dass auch dieses bei andauerndem Trocknen bei genannter Temperatur einer Oxydation unterlag."

2) Es liegt nahe, wegen dieser Schwierigkeiten die Hauptmenge des Arsens mit Wasser in einen Tiegel zu spülen, nur den kleinen Rest vom Filter mit Ammoniak in einen zweiten Tiegel zu lösen und beides für sich zu behandeln. Dabei zersetzt sich jedoch das Trisulfid: $As_2S_3 + 3\,H_2O = As_2O_3 + 3\,H_2S$.

Von dieser Reaction machen Clermont und Frommel (Comp. rend. 86. 826) zur Trennung des As von Sb und Sn Gebrauch.

Vergl. auch Lesser-Inaugural-Dissert. Berlin 1886.

3) S. Rammelsberg qu. Anal. 4. Aufl. S. 90.

4) Liebig's Ann. 192. 305.

5) Chem. News 56. 262.

6) Monatshefte f. Chemie 1887. 609.

7) Liebig's Ann. 265. 55.

8) Fres. Zts. 32. 45.

dagegen, wie Thiele wünscht, in der Wärme fällen, so soll sich nach Neher Arsenchlorür verflüchtigen.

Eine Prüfung der gebräuchlichen Methode ergab nun, dass in der arsensauren Ammoniakmagnesia, welche aus der durch Oxydation des Schwefelarsens mittels HNO_3 erhaltenen Lösung gefällt ist, erhebliche Mengen Schwefelsäure vorhanden sind, und dass überhaupt in Gegenwart von Schwefelsäure gefällte arsensaure Ammoniakmagnesia regelmässig Schwefelsäure, bez. basisch schwefelsaure Magnesia enthält, eine Thatsache, auf welche merkwürdiger Weise in analytischen Lehrbüchern, wie Fresenius, Rose-Finkener, Rammelsberg, nicht hingewiesen wird.

Puller[1]) erwähnt zwar, dass bei Anwendung von schwefelsaurer Magnesiamischung als Fällungsmittel basisch schwefelsaure Magnesia in den Niederschlag eingeht, meint aber, wie an früherer Stelle[2]) bereits erwähnt wurde, „dass sich die Fehler, die das Mitausfallen basischen Magnesiasulfats und die Löslichkeit der arsensauren Ammoniakmagnesia bewirken, fast gegenseitig aufheben“[3]).

Im ersten Teile dieser Arbeit sind nun Mittel und Wege angegeben, wie die vollständige Abscheidung der arsensauren Ammonmagnesia zu bewerkstelligen ist. Der durch das Ausfallen von basischem Magnesiasulfat veranlasste Fehler würde dabei nicht compensiert werden, und da sich bei der Oxydation von Schwefelarsen stets Schwefelsäure bildet, welche nicht fortzuschaffen ist, so wurde zunächst

der Einfluss wechselnder Schwefelsäure-Mengen bei gleicher Concentration der Arsensäurelösung

festgestellt.

Zu den Versuchen wurde eine Arsensäurelösung verwendet, welche 0,00871 g As_2O_5 im ccm enthielt. Die Concentration der Fällungsflüssigkeit wurde so gewählt, dass $As_2O_5 + H_2SO_4 + H_2O$ 100 ccm betrugen. Zur Fällung wurden wieder (vergl. S. 12 ff.) 15—20 ccm Ammon., 20 ccm Magnesiamischung, 35 ccm Alkohol gebraucht.

Nach zweitägigem Stehen wurde der Niederschlag abfiltriert, im Gooch'schen Tiegel als $Mg_2As_2O_7$ bestimmt, in Salzsäure aufgelöst und die mitausgefallene Schwefelsäuremenge durch Chlorbarium ermittelt. Ihr Betrag, von der pyroarsensauren Magnesia abgezogen, ergab die Quantität der mit Schwefelsäure verbundenen Magnesia.

1) Fres. Zts. X. 45.

2) S. S.

3) Kissel (Fres. Zts. VIII 165) stellte bei der Anwendung von schwefelsaurer Magnesiamischung stets die Anwesenheit von $MgSO_4$ in $MgNH_4PO_4$ fest, erhielt aber wie Puller richtige Resultate, weil $MgNH_4PO_4$ in Lösung blieb. Märker dagegen (Fres. Zts. XII. 239) fand bei der gleichen Bestimmung ein Plus von $1^1/_2$ Proc., welches durch Anwendung von Chlormagnesiamischung vermieden wurde.

Verhältnis von $As_2O_5 : H_2SO_4$	Angewendet ccm Lös. = As_2O_5		Gefundenes Gewicht des durch SO_3 verunreinigten Niederschlages.	Berechnet $Mg_2As_2O_7$	Ueberschuss als bas. $MgSO_4$ berechnet	Proz.	Gefunden im Glühprodukt $BaSO_4 = SO_3$		Also zuviel MgO im Niederschlag.
1 : 3	39,91	0,3476	0,4802	0,4685	0,0117	2,49	0,0185	0,0064	0,0053
1 : 5	40,1	0,3492	0,4788	0,4707	0,0081	1,72	0,0127	0,0044	0,0037
1 : 10	40,19	0,3501	0,4817	0,4719	0,0098	2,08	0,0153	0,0053	0,0045
1 : 20	40,16	0,3498	0,4833	0,4715	0,0118	2,51	0,0205	0,0070	0,0048

In der folgenden Tabelle sind der grösseren Uebersichtlichkeit wegen die für eine Vergleichung der Resultate unwesentlichen Zahlen fortgelassen und Berechnungen des Atomverhältnisses der ausgefallenen schwefelsauren Magnesia angefügt[2]).

	Verhältnis von $As_2O_5 : H_2SO_4$	Uebergewicht von $Mg_2As_2O_7$		Verhältnis von $MgO : SO_3$ im ausgefallenen Mg-Sulfat	
			Proz.	$MgO : SO_3$	Atomverhältnis $MgO : SO_3$
1.	1 : 3	0,0117 g	2,49	0,0053 g : 0,0064 g	13,25 : 8 1,66 : 1
2.	1 : 5	0,0081 g	1,72	0,0037 g : 0,0044 g	9,25 : 5,5 1,68 : 1
3.	1 : 10	0,0098 g	2,08	0,0045 g : 0,0053 g	11,25 : 6,63 1,70 : 1
4.	1 : 20	0,0118 g	2,51	0,0048 g : 0,0070 g	12 : 8,75 1,37 : 1

Die in genau gleicher Weise ausgeführten Versuche 2, 3, 4 zeigen eine mit wachsender Schwefelsäuremenge zunehmende Menge basischen Sulfates in der pyroarsensauren Magnesia.

Ausserhalb der Reihe steht der unter etwas veränderten Bedingungen[3]) ausgeführte Versuch 1, bei dem trotz der Anwesenheit einer viel geringeren Menge Schwefelsäure als im Versuch 4, das Uebergewicht das gleiche ist wie dort.

---

1) Zufälliger Weise geschah bei Versuch 1 der Alkohol-Zusatz im Gegensatz zu den Versuchen 2—4 vor der Fällung mit Magnesiamischung, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass dadurch die stärkere Abscheidung von basisch schwefelsaurer Magnesia veranlasst ist. Aehnliche Erfahrungen hat man bezüglich des Ammoniakzusatzes bei der Phosphorsäurefällung gemacht.

2) Die Differenzen der angewendeten Arsensäuremengen sind so gering, dass eine Umrechnung auf gleiche Quantitäten keinen für diese Zusammenstellung merkbaren Unterschied gibt.

3) Vergl. die Anmerkung 1.

Aus dem Atomverhältnisse des ausfallenden Magnesiasulfats geht hervor, dass eine basische Verbindung vorliegt, in der wechselnde Mengen Basis und Säure vorhanden sind.

Die Versuche 1—3 geben sehr gut unter einander stimmende Zahlen für das Verhältnis

von . . . . $MgO : SO_3 = 5 : 3$
Versuch 4 aber . . . . . $4 : 3$

Die durch das Mitausfallen von basischem Magnesiasulfat verursachte Fehlerquelle darf also bei der Ueberführung des Sulfids in As_2O_5 und Fällung des Arsens als arsensaure Ammoniakmagnesia keineswegs vernachlässigt werden.

Um die für die Fällung günstigsten Bedingungen zu ermitteln, wurde nunmehr der

Einfluss der Concentration auf das Mitfallen von Schwefelsäure

festgestellt.

Versuch 1.

0,32 g As_2O_3 wurden wie gewöhnlich zu Arsensäure oxydiert, in 50 ccm Wasser gelöst, mit 5 Molek. (2,7 ccm verd.) Schwefelsäure, 6 ccm Ammoniak, 20 ccm Magnesiamischung und $^1/_3$ Vol. Alkohol versetzt und der Niederschlag nach 48 Stunden abfiltriert. Derselbe wurde bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, in 5 ccm verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit 50 ccm Wasser versetzt und die arsensaure Ammonmagnesia durch 10 ccm Ammoniak wieder ausgefällt. Dann wurden noch 2 ccm Magnesiamischung und $^1/_3$ Vol. Alkohol zugefügt und der Niederschlag nach 48 Stunden filtriert und ausgewaschen. Derselbe enthielt noch eine kleine Menge Schwefelsäure: Es genügte also bei der angewendeten Concentration selbst eine zweimalige Fällung nicht, um die arsensaure Ammonmagnesia frei von Magnesiasulfat zu erhalten, woraus hervorgeht, dass selbst äusserst geringe Mengen Schwefelsäure — nach den Ergebnissen der früheren Versuche konnte bei der zweiten Fällung kaum mehr als ein Centigramm zugegen sein, — ausreichen, um eine Verunreinigung des Niederschlages herbeizuführen.

Versuch 2.

Als unter im Uebrigen gleichen Bedingungen 100 statt 50 ccm Wasser angewendet wurden, hatte sich bei der zweiten Fällung der Niederschlag nach 48stündigem Stehen zwar noch nicht gut abgesetzt, aber die Ausfällung war vollständig, da das Filtrat, nach dem Ansäuern mit Schwefelwasserstoff unter Druck behandelt, kein Schwefelarsen ausschied.

Der Niederschlag war vollständig schwefelsäurefrei.

Versuch 3

ergab, dass bei Anwendung von 200 ccm Wasser die, nicht wie sonst fein krystallinische, sondern aus grossen blätterigen Krystallen bestehende arsensaure Ammonmagnesia unvollständig ausfiel und trotzdem erhebliche Mengen Schwefelsäure enthielt, dass also die grössere Verdünnung nicht günstig wirkt.

Es empfiehlt sich deshalb eine stärkere Concentration anzuwenden und die doppelte Fällung beizubehalten.

Als man den Alkoholzusatz unterliess, um so vielleicht das Mitausfallen von Magnesiasulfat zu verhindern, zeigte sich bei einer Wiederholung der drei Versuche, dass nach 48stündigem Stehen noch sämmtliche Filtrate Arsen enthielten und nichtsdestoweniger in den Niederschlägen Schwefelsäure vorhanden war, dass also das Fortlassen des Alkohols eine Verschlechterung bedeuten würde.

Als die günstigsten Bedingungen für die Arsensäurefällung aus oxydiertem Schwefelarsen hatten sich somit die des Versuches 2 erwiesen.

Eine quantitative Durchführung desselben ergab:

Angewendet: 0,3001 g As_2O_3 welche, wie früher, oxydiert, mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure versetzt und gefällt wurden.

Als Resultat der zweiten Fällung wurde gefunden

0,4705 g $Mg_2As_2O_7 = 0{,}3005$ g As_2O_3

Ueberschuss 0,0004 g = 0,13 pCt.

Die pyroarsensaure Magnesia enthielt noch eine bestimmbare Menge Schwefelsäure nämlich

0,0012 g $BaSO_4 = 0{,}0004\,SO_3$.

Dieser geringe Ueberschuss übersteigt jedoch nicht die Grösse der gewöhnlichen Versuchsfehler.

Im Filtrat der zweiten Fällung wurde diejenige Schwefelsäuremenge ermittelt, welche bei der ersten Fällung in den Niederschlag eingegangen war.

Gefunden 0,0206 g $BaSO_4 = 0{,}0070$ g SO_3.

Nimmt man an, diese Schwefelsäure sei mit Magnesia im Verhältnis von $MgO : SO_3 = 5 : 3$ [1]) verbunden gewesen, so beträgt die Menge der Magnesia nach der Proportion

$$X : 0{,}0070 = 200 : 240$$

$$X = 0{,}0058 \text{ g } MgO$$

und die Gesamtmenge des basischen Magnesiasulfats 0,0128 g, was bei 0,4699 g berechneter pyroarsensaurer Magnesia einem Fehler von 2,72 pCt. gleichkommt, der durch die doppelte Fällung vermieden wurde.

Bei vielen ähnlichen unter den obigen Versuchsbedingungen ausgeführten Arsensäurebestimmungen waren nur in den allerseltensten Fällen Spuren von Schwefelsäure in dem bei der zweiten Fällung erhaltenen Niederschlage nachzuweisen. —

1) Vergl. S. 34.

Aus den angestellten Versuchen ergiebt sich folgendes:

1. Die geringe Menge Schwefelsäure, welche bei der Oxydation von As_2S_3 bezw. As_2S_5 sich bildet, genügt, um das Eingehen von basisch schwefelsaurer Magnesia in die arsensaure Ammoniakmagnesia und dadurch einen Fehler zu veranlassen, dessen Grösse von den Versuchsbedingungen abhängt.

2. Die Zusammensetzung des in den Niederschlag eingehenden basischen Magnesiasulfats ist ebenfalls von den Versuchsbedingungen abhängig.

Das Verhältnis $MgO:SO_3 = 5:3$ herrscht vor.

3. Die Verunreinigung der arsensauren Ammonmagnesia durch basisches Magnesiasulfat ist nur durch eine doppelte Fällung zu vermeiden.

4. Die Concentration der Fällungsflüssigkeit, vornehmlich bei der zweiten Fällung, darf nicht zu gross sein und wird vorteilhaft so gewählt, dass 0,1 g As_2O_5 in etwa 30 ccm Wasser gelöst ist.

5. Bei beiden Fällungen ist ein Alkoholzusatz von $^1/_3$ Vol. der Fällungsflüssigkeit angebracht, weil dadurch eine vollständige Abscheidung der arsensauren Ammonmagnesia gesichert wird. —

Eine von H. Bäckström[1]) kürzlich empfohlene Methode, welche die

Ueberführung des Arsensulfids mittels HNO_3 in Arsensäure und die directe Wägung derselben

bezweckt, schien geeignet zu sein, den oben geschilderten Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen.

Das Schwefelarsen soll durch Salpetersäure zu As_2O_5 und H_2SO_4 oxydiert, die Schwefelsäure nach dem Eindampfen der Lösung in einem Platintiegel verjagt und das zurückbleibende Arsenpentoxyd direct gewogen werden.

Ein gleicher Vorschlag ist bereits, was Bäckström entgangen, 1877 von V. C. Vaughan und S. T. Douglass[2]) gemacht, mit dem einzigen Unterschiede, dass Bäckström die Schwefelsäure über freier Flamme vertreibt, während Vaughan und Douglass zu dem gleichen Zwecke ein Sandbad benutzen.

Versuch 1.

Um zuerst festzustellen, wie sich reine Arsensäure beim Erhitzen unter den von Bäckström angegebenen Bedingungen verhält, wurden 39,07 ccm einer Lösung, als deren Gehalt sich als Mittel von 3 Magnesiumpyroarseniat-Bestimmungen 0,00871 g As_2O_5 im ccm ergeben hatte, in einem Platintiegel auf dem Wasserbade eingedampft und der Tiegel dann auf einem Finkener-Turm

1) Fres. Zts. XXXI. 665.
2) The American Chemist. VII. 348.

so stark erhitzt, „als es möglich war, ohne dass der Tiegelboden in's Glühen geriet[1]).“

Nach je $^1/_4$stündigem Erhitzen war das bei den einzelnen Wägungen gefundene Gewicht:

0,3425 g Berechnet 0,3403 g As_2O_5
0,3421 „
0,3404 „
0,3403 „
0,3403 „

Versuch 2.

0,2518 g reine arsenige Säure wurde im Platintiegel mit Salpetersäure von 1,42 sp. G. auf dem Wasserbade erwärmt, wobei der Tiegel anfänglich mit einem Uhrglase bedeckt gehalten wurde; sodann wurde die Salpetersäure verdampft und der Tiegel wie vorher erhitzt.

Gefunden 0,2939 g Berechnet 0,2925 g As_4O_5
0,2926 „
0,2926 „

Versuch 3.

Wie Versuch 2.

Gefunden 0,3066 g Berechnet 0,3060 g As_2O_5
0,3055 „
0,3055 „

Die Resultate dieser Versuche zeigen also eine Genauigkeit, welche nichts zu wünschen übrig lässt, und es ist zur Ermittelung des Gehaltes von reinen Arsensäurelösungen die angegebene Methode jedenfalls sehr empfehlenswerth.

Versuch 4.

Die im Versuch 1 erhaltene Arsensäure wurde in dem Platintiegel mit 1.7 ccm (= 0.45 g H_2SO_4) verdünnter Schwefelsäure, also derjenigen Menge versetzt, welche bei der Oxydation von As_2S_3 entstanden sein würde.

Nachdem auf dem Wasserbade soweit wie möglich eingedampft war, wurde auf dem Finkener-Turm erhitzt, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr fortgingen.

Gefunden 0,3420 g Berechnet 0,3403 g As_2O_5
0,3416 „
0,3413 „
0,3409 „
0,3404 „
0,3403 „
0,3399 „

Obgleich also schon Arsensäure, bezw. $As_2O_3 + O_2$ entwichen

1) Bäckström's Angabe.

sein musste, ergab eine Prüfung des Rückstandes die Anwesenheit von Schwefelsäure.

Versuch 5.

Die im Versuch 2 erhaltene Arsensäure wurde wie oben mit Schwefelsäure versetzt und nach dem Eindampfen zuerst versucht, die letztere durch Fächeln mit freier Flamme zu verjagen.

Die Wägung ergab:

0,3020 g.

Nach dem Erhitzen auf dem Finkener-Turm wurde gefunden:

0,2915 g Angewendet 0,2926 g As_2O_5

dann 0,2875 „

Die richtige Temperatur musste demnach hier verfehlt sein, obwohl sorgfältig darauf geachtet war, dass kein Glühen des Tiegels eintrat.

Versuch 6.

Die im Versuch 3 erhaltene Arsensäure wurde wie im Versuch 4 behandelt. Die Wägungen beim Erhitzen auf dem Finkener-Turm ergaben:

0,3077 g Angewendet 0,3055 g As_2O_5
0,3072 „
0,3064 „
0,3060 „
0,3060 „

Chlorbarium erwies auch hier die Anwesenheit von Schwefelsäure.

Hieraus folgt, dass das Verhalten eines Gemisches von Arsensäure und Schwefelsäure ganz analog dem eines Gemisches verschieden hoch siedender Flüssigkeiten ist. Wie dort die Siedepunkte, so werden hier die Verflüchtigungs- (bezw. Zersetzungs-) temperaturen verändert.

Die Schwefelsäure zeigt sich hier noch bei einer weit über 330° liegenden Temperatur beständig, Arsensäure verflüchtigt sich dagegen schon bei einem Wärmegrade, welchen sie, wie die Versuche 1—3 beweisen, allein erhitzt noch gut verträgt.

Es ist möglich, dass sich dies auf eine Verbindung von Arsensäure mit Schwefelsäure, welche die Schwefelsäure besonders festhält, zurückführt, jedenfalls ist es ungemein schwierig, worauf schon Bäckström selbst hingewiesen hat, „die richtige Temperatur zu treffen, bei welcher die letzte Spur Schwefelsäure weggeht, das Arsenpentoxyd aber noch unzersetzt bleibt.“

Aus diesem Grunde ist der obigen Methode vor der complicierteren aber sichereren Magnesiumpyroarseniat-Methode wohl kein Vorzug zu geben.

Anhang.

Gründe für die S. 23ff. angegebene Arbeitsweise.

Die oben mitgeteilten, bei der Fällung des Arsentrisulfides innegehaltenen Bedingungen sind auf Grund folgender Beobachtungen angegeben:

1. Lösung der arsenigen Säure.

Bei den ersten unter Anwendung des Gooch'schen Tiegels ausgeführten Schwefelarsenbestimmungen fiel wiederholt das Gewicht des Sulfides bedeutend zu niedrig aus: die für mehrere Bestimmungen gleichzeitig abgewogene arsenige Säure war nach dem Lösen in Natronlauge zum jedesmaligen Gebrauch zurückgestellt und erst unmittelbar vor der Fällung verdünnt und angesäuert worden. Während die gleich nach dem Lösen in Alkali vorgenommenen Bestimmungen richtig ausfielen,[1]) ergaben die anderen fehlerhafte Resultate, und zwar schieden sich hier stets aus den mit Schwefelwasserstoff gesättigten Filtraten des Schwefelarsens noch bedeutende Mengen des letzteren aus:

	Angewendet As_2O_3	Fällungsflüssigkeit	Behandlungsweise	Arsentrisulfid gefunden	Arsentrisulfid berechnet	Verlust	Verlust pCt.
1.	0,2296 g	200 aq.. 100 HCl.	1 St. SH_2	0,2814 g	0,2853 g	0,0039 g	1,40
2.	0,2167 g	400 aq.. 100 HCl.	1 St. SH_2, 1 St. CO_2	0,2607 g	0,2692 g	0,0085 g	3,10
3.	0,2324 g	200 aq.. 100 HCl.	1½ „ „ 1 „ „	0,2684 g	0,2887 g	0,0203 g	7,00
4.	0,2029 g	400 aq.. 100 HCl.	1 „ „ 1 „ „	0,2272 g	0,2521 g	0,0249 g	10,00

Diese Erscheinung konnte nur auf eine Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure in der alkalischen Lösung zurückgeführt werden, was auch leicht durch Titration mittels Jod nachzuweisen war.

Die zum Titrieren dienende Jodlösung enthielt 0,005864 g Jod im ccm, entsprechend 0,002295 g As_2O_3.

Angewendet As_2O_3	Behandlungsweise	Verbraucht Jod	Entsprechend As_2O_3	Differenz	Differenz in pCt.
0,0997 g	gelöst in 4 ccm KOH. sogleich mit 100 ccm Wasser und 6 ccm verd. HCl. versetzt, durch reines $NaHCO_3$ neutralisiert, weitere 20 ccm $NaHCO_3$-Lösung zugefügt.	43.53 ccm	0,0999 g	+ 0,0002 g	+ 0,2

1) Vergl. die Analysen 1, 2, 3 auf S. 25, 1 auf S. 26, welche hierfür als Belege dienen können.

	Angewendet As_2O_3	Behandlungsweise	Verbraucht Jod	Entsprechend As_2O_3	Differenz	in p
2.	0,0968 g	gelöst in 4 ccm KOH, die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, bis dieselbe zur Trockne eingedampft war (10 Minuten). Ausserdem wie bei 1. behandelt.	41,60 ccm	0,0955 g	— 0,0013 g	— 1
3.	0,2105 g	gelöst in 5 ccm NaOH, sogleich mit 200 ccm Wasser, 10 ccm HCl und 40 ccm $KHCO_3$ Lösung versetzt.	91,85 ccm	0,2108 g	+ 0,0003 g	+ 0,
4.	0,2024 g	gelöst in 5 ccm NaOH, mit 50 ccm Wasser verdünnt, 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Weitere Behandlung wie bei 3.	84,80 ccm	0,1946 g	— 0,0078 g	—
5.	0,2010 g	gelöst in 5 ccm NaOH. Die Lösung blieb 2 Tage stehen. Weitere Behandlung wie bei 3.	80,35 ccm	0,1844 g	— 0,0166 g	—
6.	0,2119 g	gelöst in 5 ccm NaOH. Die Lösung blieb 3 Tage stehen. Weitere Behandlung wie bei 3.	82,28 ccm	0,1888 g	— 0,0231 g	— 1
7.	0,1995 g	gelöst in 20 ccm $KHCO_3$ und 200 ccm Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade.	87,07 ccm	0,1998 g	+ 0,0003 g	+ 0

Die Versuche zeigen, dass die arsenige Säure beim Stehen oder Erwärmen ihrer ätzalkalischen Lösung in Arsensäure übergeht, weswegen, sobald man sich des Alkalis als Lösungsmittels bedient, das Lösen in der Kälte vorzunehmen und die Lösung sogleich anzusäuern ist. Um ganz sicher zu gehen, löst man in saurem kohlensauren Kali, wobei eine Oxydation beim Erwärmen nicht stattfindet. [1])

2. Dauer der Behandlung mit SH_2.

Die zum Einleiten von Schwefelwasserstoff angewendete Zeit betrug gewöhnlich ein bis eineinhalb Stunden, doch genügte auch schon $^1/_2$ Stunde, wie aus der Prüfung des Filtrates beim nachstehenden Versuch hervorging.

1) Die obige Feststellung ist besonders wichtig für die Herstellung von Lösungen der arsenigen Säure, welche zu Titerzwecken dienen sollen.

Winkler (Maassanalyse 1888 p. 109) schreibt nämlich vor, As_2O_3 unter Erwärmen in Kalilauge zu lösen, was sich gewiss nicht empfehlen dürfte.

Er sowohl wie Mohr (Titriermethoden 6. Aufl. p. 364) sprechen zwar von einer Oxydation der arsenigen Säure in alkalischer Lösung, führen dieselbe aber auf einen Schwefelgehalt des As_2O_3 oder des Alkalis zurück, indem sich dadurch ein Sauerstoff absorbierendes Sulfosatz des Arsens bilden soll.

Hier war bei der Darstellungsweise der arsenigen Säure (S. p. 47) und der aus metallischem Natrium gewonnenen Natronlauge ein Schwefelgehalt beider Substanzen ausgeschlossen, welcher demnach nicht die notwendige Bedingung der Oxydation ist. Vergl. auch Graham-Otto ausführl. Lehrbuch. II. 472.

Angewendet 0,2361 g As_2O_3.
Fällungsflüssigkeit 200 ccm Wasser,
100 „ Salzsäure.
Gefunden[1]) 0,2950 g As_2S_3 Berechnet 0,2933 g.

Der Niederschlag liess sich in diesem Falle jedoch nicht so gut filtrieren wie gewöhnlich und das Filtrat ging anfänglich trübe durchs Filter, wurde aber durch wiederholtes Aufgiessen geklärt. Aus demselben wurde durch nochmaliges Einleiten von SH_2 kein Arsen mehr gefällt.

3. Einfluss des Schwefelwasserstoffes auf den Niederschlag.

Wie früher erwähnt, nimmt Rose an, dass das Arsentrisulfid in schwefelwasserstoffhaltigem Wasser löslich ist, weswegen längeres Stehen der Flüssigkeit oder Einleiten von Kohlensäure empfohlen wird.

Als nach einstündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff sogleich filtriert und das Filtrat bei Seite gestellt wurde, schied sich bei mehrtägigem Stehen Schwefel, dagegen keine Spur Schwefelarsen aus.

Angewendet 0,2117 g As_2O_3.
Fällungsflüssigkeit 200 ccm Wasser,
100 „ HCl.
Gefunden 0,2645 g As_2S_3 Berechnet 0,2630 g As_2S_3.

Auch die früher angeführten Versuche (S. 26, 1—5) hatten das gleiche Ergebnis.

Eine Lösung des Schwefelarsens in schwefelwasserstoffhaltigem Wasser findet also nicht statt, und ist die Angabe Rose's vielleicht dadurch veranlasst, dass sich aus wenig Salzsäure enthaltenden Lösungen der Niederschlag infolge der Bildung von sulfarseniger Säure nicht so rasch abscheidet.

4. Einfluss der Kohlensäure auf den Schwefelgehalt.

Aus dem vorigen Versuch ergiebt sich, dass das Einleiten von Kohlensäure in die Fällungsflüssigkeit unnötig ist, weil auch ohne dieselbe eine völlige Abscheidung des Schwefelarsens stattfindet. Da aber nach Puller[2]) die Kohlensäure auch das Ausfallen von Schwefel mit dem Niederschlage wesentlich vermindern soll, wurde im folgenden Versuch genau so wie bei 3 verfahren, nur dass der Schwefelwasserstoff durch einstündiges Einleiten von Kohlensäure verdrängt wurde.

Angewendet 0,2301 g As_2O_3.
Gefunden 0,2876 g As_2S_3 Berechnet 0,2859 g.

Ein Unterschied zwischen den Resultaten beider Versuche ist

---

1) Bei diesem und den folgenden beiden Versuchen wurde keine Schwefelextraction vorgenommen.

2) l. c.

nicht ersichtlich: die Anwendung von Kohlensäure kann demnach ohne Schaden unterbleiben, wenn man das Schwefelarsen kurz nach dem Fällen abfiltriert[1]), wogegen natürlich, falls die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit vor dem Filtrieren längere Zeit an der Luft stehen bleibt, infolge der Oxydation des Schwefelwasserstoffs sich eine erhebliche Menge freien Schwefels in dem Niederschlage finden muss.

5. Einwirkung von Kohlensäure auf das Schwefelarsen.

Zu lange dauernde Einwirkung von Kohlensäure kann sogar etwas Schwefelarsen in Lösung bringen:

Etwa 0,3 g ausgewaschenes Arsentrisulfid wurde in 400 ccm Wasser + 100 ccm Salzsäure suspendiert und $1^1/_2$ Stunden lang ein heftiger Kohlensäurestrom eingeleitet.

Nach dem Abfiltrieren des Schwefelarsens fällte jetzt Schwefelwasserstoff einen deutlichen, wenn auch sehr geringen Arsenniederschlag.

Die Kohlensäure bewirkte jedenfalls durch das heftige Aufrühren eine feine Verteilung des Niederschlages und gleichzeitig eine Zersetzung mit Wasser[2]).

6. Art des Trocknens.

Nach $1^1/_2$stündigem Trocknen im Luftbade bei 105—110° war das Gewicht gewöhnlich constant.

a)	$1^1/_2$ Stunden	105—110°	0,3045 g	As_2S_3
	1 „	105—110°	0,3043 „	
	1 „	105—110°	0,3042 „	
b)	$1^1/_2$ „	108°	0,2877 „	
	$1^1/_2$ „	108°	0,2876 „	

Im Kohlensäurebade kann, ohne dass Verluste eintreten, auf höhere Temperatur erhitzt werden:

c)	$^5/_4$ Stunden	110—120°	0,3196 g
	1 „	130°	0,3198 „
	1 „	140°	0,3198 „

Nach Puller soll getrocknetes Schwefelarsen stärker hygroskopisch sein als Filtrierpapier. Im Gooch'schen Tiegel war jedoch hier eine Gewichtsvermehrung des Schwefelarsens auf der Wage, wie sie beim Wägen von Filtern vorkommt, niemals wahrzunehmen.

---

1) 10 Minuten genügen, um den Niederschlag sich absetzen zu lassen.
2) Vergl. Anm. 2 S. 31.

Abschnitt III.

Destillation des Arsens mittels Methylalkohol und Chlorwasserstoff.*)

Die zuerst von Schneider[1]) und fast gleichzeitig von Fyfe[2]) vorgeschlagene, und von zahlreichen Autoren geprüfte[3]), sowie verschiedentlich abgeänderte Methode, das Arsen durch Destillation mit Salzsäure bez. Kochsalz und Schwefelsäure als Chlorür abzuscheiden, ist von Emil Fischer[4]) dadurch zu einer viel brauchbareren und allgemein anwendbaren umgestaltet worden, dass die Destillation unter gewissen Bedingungen durch Zusatz von Eisenchlorür und Salzsäure bewirkt wird.

Hierdurch gelingt es, gleichgiltig, ob das Arsen als As_2O_5 oder als As_2O_3 von Anfang an zugegen ist, dasselbe stets zu verflüchtigen und von anderen Elementen zu trennen, worauf im Destillate die Bestimmung als As_2S_3 oder auf jodometischem Wege erfolgen kann.

Hufschmidt[5]) sowie Classen und Ludwig[6]) arbeiten hierbei unter Durchleiten von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure, wodurch das Ueberdestillieren des Arsens ausserordentlich beschleunigt wird. —

Wird diese Methode zur Trennung des Arsens von anderen aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen angewendet, so bietet die Gegenwart des Eisenchlorürs resp. -chlorids höchstens den Nachteil, dass sich der Fällung der Sulfide aus dem Destillationsrückstand Schwefel beimengt, während dagegen selbstverständlich die nachherige Bestimmung von Nickel, Kobalt und anderen Metallen der Schwefelammoniumgruppe in derselben Probe mit grossen Schwierigkeiten verbunden und diejenige des Eisens unmöglich ist.

Diese Fälle kommen in Betracht, wenn es sich um die Analyse von Mineralien und Hüttenprodukten, wie z. B. Kobaltglanz, Kobalt- bezw. Nickelspeise und Arsenkies handelt.

Andererseits würde die Gegenwart des Fe_2Cl_6 bez. $FeCl_2$ sehr

---

*) Um die Genauigkeit dieser Methode prüfen zu können, mussten die vorstehend geschilderten Versuche angestellt werden.

1) Poggd. Ann. 85. 433.

2) Journ. f. pract. Ch. 55. 103.

3) van Kerkhoff. J. f. p. Ch. 56. 395. Penny und Wallace, J. f. p. Ch. 58. 498.

4) Liebigs Ann. 208. 186.

5) Ber. d. chem. Ges. 17. 2245.

6) „ „ „ „ 18. 1112.

unbequem werden, wenn es sich darum handelt, Arsen von Wolfram, Molybdän und Vanadin zu trennen.

Die Destillation mit Eisenchlorür und Salzsäure ist bisher nicht für diese Elemente, die sich mit Arsen in zahlreichen sog. komplexen Salzen finden, geprüft worden.

Sie würde aber, selbst wenn sie, was nicht a priori feststeht, zu guten Resultaten für Arsen führt, grosse Unbequemlichkeiten für die Bestimmung der Metallsäuren im Gefolge haben.

Die vollständige Abscheidung der Wolframsäure, welche sich bei der Destillation mit $FeCl_2$ schon teilweise ausscheiden würde, ist bei Gegenwart grösserer Mengen von Eisensalzen mit grossen Unbequemlichkeiten verbunden; die Abscheidung von Vanadinsäure müsste aus der von Salzsäure möglichst durch Eindampfen befreiten Lösung durch Fällen mit $HgNO_3$ geschehen, wobei ungeheure Mengen von Quecksilberchlorür in den Niederschlag eingehen und dessen weitere Verarbeitung erschweren würden; und vollends die Bestimmung des Molybdäns, welche nach dem Digerieren des Rückstandes mit Schwefelammonium und Abfiltrieren der grossen Menge des Schwefelarsens durch Fällung des Molybdäns als Sulfid aus dem Filtrat erfolgen müsste, erscheint wegen der Schwierigkeiten, grosse FeS-Mengen zu filtrieren, undurchführbar.

In fast allen diesen und anderen Fällen empfiehlt es sich, wie in dem folgenden Teil dieser Arbeit nachgewiesen werden soll, das Eisenchlorür durch Methylalkohol zu ersetzen, der nach der Destillation keine feuerbeständigen Körper, sondern höchstens etwas leicht abzufiltrierende oder fortzuglühende Kohle zurücklässt, und auch bereits für die quantitative Abscheidung der Borsäure in Form ihres Methylesters von Rosenbladt[1]) und Gooch[2]) empfohlen wurde[3]).

Verhalten des As_2O_5 gegen Methylalkohol und Salzsäure.

Die Arsensäure wird bei der Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäure nicht als solche esterificiert, sondern zuerst zu arseniger Säure reduciert, und diese scheint sich dann in der Form ihres Esters zu verflüchtigen, wofür der Umstand spricht, dass ein ganz wasserfreies Destillat mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag giebt, wohl aber dann, wenn durch Wasserzusatz eine Zersetzung eingeleitet wird.

Andere Beweise für das Dasein eines solchen Esters wurden jedoch nicht erbracht, da sie für die hier zu besprechenden Versuche bedeutungslos sind.

Die Anwendung von Aethylalkohol an Stelle von Methylalkohol

1) Fres. Zts. 26. 18.
2) Ibid. 26. 364.
3) A. Reischle spricht sich (Z. f. anorg. Ch. 4. 111) ungünstig über diese Methode aus.

empfiehlt sich nicht, da letzterer schneller reduciert wird und infolge seines niedrigeren Siedepunktes leicht eine Destillation aus dem Wasserbade ermöglicht.

Sättigt man eine methylalkoholische Lösung von Arsensäure (0,2—0,3 g in 40—50 ccm CH_3OH) mit Chlorwasserstoffgas, so reagiert sie nicht mehr mit Magnesiamischung, ist also vollständig reduciert.

Beim nun folgenden Erwärmen der Flüssigkeit in einem Destillationskolben im Wasserbade gehen schon bei 40—50° (Thermometer im Kolben) arsenhaltige Dämpfe über; die Hauptmenge folgt bei 65—90°. Eine Wiederholung der Operation ergibt im Destillat noch kleine Mengen von Arsen; bei einer dritten Destillation lässt sich darin und im Kolbenrückstand meistens nichts mehr nachweisen.

Arbeitsmethode.

Es empfiehlt sich hierbei, den Methylalkohol möglichst wasserfrei anzuwenden, da anderenfalls eine grosse Quantität Chlorwasserstoff unnütz absorbiert und ausserdem die Schnelligkeit der Destillation verringert wird. Bringt man die zu analysierende Substanz mit Wasser in den Destillationskolben, so ist also — abgesehen von einigen später aufzuführenden Fällen — vor dem Zusatz von Methylalkohol das Wasser soweit wie möglich mit freier Flamme zu vertreiben.

Der zu der Arsendestillation verwendete Apparat musste bei der Flüchtigkeit des Destillationsproduktes sehr gut schliessen; Gummistopfen waren, weil dieselben infolge der Einwirkung der Salzsäure leicht hart und brüchig wurden, zu vermeiden, weswegen der in folgendem beschriebene Apparat benutzt wurde:

Als Destillationsgefäss dient ein Rundkolben von 250 ccm Inhalt, der in ein direkt an den Kühler angeschmolzenes Schliffstück eingesetzt wird. In letzteres ist ferner ein mit Hahn versehener Tropftrichter eingeschliffen, dessen Röhre bis fast auf den Boden des Destillationsgefässes reicht. Der Tropftrichter dient zur Zuleitung des Chlorwasserstoffs.

Die abdestillirende Flüssigkeit fliesst in einen Kolben durch einen zum Verschluss desselben dienende eingeschliffene Röhre, welche einerseits an die innere Kühlerröhre angeschliffen ist, andererseits bis in die Mitte des Vorlagekolbens reicht. Letzterer ist seitlich noch mit einer angeschliffenen Dreikugelvorlage verbunden.[1])

Der Chlorwasserstoffentwicklungskolben wird zu einem Drittel mit festem Chlorammonium gefüllt und soviel rauchende Chlor-

1) Der zum Destillieren verwendete Teil des Apparates muss aus gutem Glase gefertigt sein, da anderenfalls das Glas angegriffen und Thonerde und Kieselsäure in das Destillat gelangen, welche bei der nachherigen Fällung mit Magnesiamischung eine nicht unerhebliche Verunreinigung der arsensauren Ammoniakmagnesia veranlassen.

wasserstoffsäure (1,19) zugesetzt, bis der Kolbeninhalt breiig geworden ist. Durch Regulierung der aus einem Tropftrichter zufliessenden Schwefelsäuremenge lässt sich so eine sehr gleichmässige Chlorwasserstoffentwickelung erzielen.

Bei der Ausführung der Destillation wird folgendermassen verfahren:

Die Lösung der zu analysierenden Substanz wird in dem Destillationskolben mit 50 ccm Methylalkohol versetzt und, nachdem der vorgelegte Kolben mit 20 ccm conc. Salpetersäure, die Kugelvorlage mit destilliertem Wasser beschickt ist, die Chlorwasserstoffentwickelung eingeleitet, welche anfänglich recht stark sein muss, um das Zurücksteigen des Methylalkohols zu verhindern. Zur Aufnahme des zurücksteigenden Methylalkohols dient zwar das Tropftrichtergefäss, doch kann unter Umständen ein Ueberspritzen der Flüssigkeit in die Waschflasche stattfinden, wenn der Trichterhahn nicht frühzeitig geschlossen wird. Der Destillationskolben wird durch kaltes Wasser kühl gehalten, weil der Methylalkohol bei der Absorption des Chlorwasserstoffs sonst in's Sieden gerät. Nach vollständiger Sättigung wird der Alkohol aus einem Wasserbade abdestilliert und auch während der Destillation ein ganz schwacher Chlorwasserstoffstrom unterhalten.

Je nach der Menge der Arsensäure muss die Destillation ein- oder zweimal, wenn der Methylalkohol durch viel Wasser verdünnt war auch wohl noch ein drittes Mal, wiederholt werden. Zu diesem Zwecke schliesst man den Trichterhahn, kühlt den Destillationskolben ab, füllt den Tropftrichter mit der entsprechenden Menge Alkohol und lässt denselben in den Destillationskolben einfliessen. Glaubt man, dass alles Arsen überdestilliert ist, so bringt man den Inhalt der Vorlagen in eine Porzellanschale, wiederholt die Destillation, ohne den vorgelegten Kolben mit Salpetersäure zu beschicken, und prüft das Destillat mit Schwefelwasserstoff. Fällt noch Schwefelarsen aus, so filtriert man dasselbe, löst es mit etwas Ammoniak in eine Schale und bringt es nach der Oxydation mit der Hauptmenge zusammen.

Das in dem Hauptdestillat befindliche Arsen wird in folgender Weise bestimmt: Der Inhalt der beiden Vorlagen wird, wie oben erwähnt, in eine 1 Liter fassende Porzellanschale gebracht und mit Wasser nachgespült, wobei meistens eine ziemlich heftige Gasentwickelung eintritt, weswegen die Schale mit einem Uhrglase zu bedecken ist.

Nach Zusatz von 20—30 ccm conc. Salpetersäure wird auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Schale so lange mit einem Uhrglase bedeckt gehalten wird, bis die bald eintretende heftige Chlorentwickelung aufgehört hat, und dann die Flüssigkeit bis auf 100 ccm eingeengt. Nach dem nochmaligen Zusatz einer gleichen Quantität Salpetersäure und völligem Eindampfen wird der Rück-

stand mit Wasser aufgenommen, filtriert und mit Magnesiamischung gefällt.[1])

Destillation von reiner Arsensäure.[2])

Abgewogene Mengen reiner arseniger Säure wurden wie früher beschrieben zu Arsensäure oxydiert, mit Wasser in den Destillationskolben gespült, das Wasser bis auf 5—10 ccm verdampft und gewöhnlich eine 3malige Destillation mit 50, 40, 30 ccm Methylalkohol vorgenommen. Immer wurde das 4. Destillat geprüft und arsenfrei gefunden.

Auch die Prüfung des Rückstandes ergab die Abwesenheit von Arsen:

	Angewendet As_2O_3	Gefunden $Mg_2As_2O_7$	Gefunden $= As_2O_3$	Differenz	Differenz pCt.
1.	0,2597	0,4065	0,2596	— 0,0001	— 0,04
2.	0,2430	0,3815	0,2436	+ 0,0006	+ 0,25
3.	0,2320	0,3634	0,2321	+ 0,0001	+ 0,04
4.	0,2536	0,3976	0,2539	+ 0,0003	+ 0,12

1) Eine Titration der arsenigen Säure im Destillat wird durch die Anwesenheit des Methylalkohols unausführbar gemacht. Auch die Fällung des Arsens als As_2S_3 ist nicht zu empfehlen, weil durch Einleiten von Schwefelwasserstoff unangenehm mercaptanartig riechende Verbindungen gebildet werden, welche sich weder durch Auswaschen noch sogar durch Lösen in Ammoniak und wiederholtes Fällen so vollständig aus dem Niederschlag entfernen lassen, dass ein direktes Trocknen und Wägen desselben möglich ist.

Die oben angeführte Bestimmungsmethode ist daher die einfachste und giebt gute Resultate.

2) Bei der Anstellung der ersten Versuche wurde von E. Merck bezogenes Acid. arsenicos. „purissimum“ verwendet: Nichtsdestoweniger ergab der Destillationsrückstand beim Ausspülen mit Wasser eine starke Fällung von Antimonoxychlorid.

Die folgende Methode erwies sich zur Gewinnung einer ganz reinen arsenigen Säure als äusserst brauchbar:

Etwa 40 g käufliche arsenige Säure werden in einem 250 ccm fassenden Destillationskolben mit 100 ccm Methylalkohol übergossen, und dann wird Salzsäure eingeleitet, wobei die sich sehr stark erwärmende Flüssigkeit abzukühlen ist, um so ein vorzeitiges Fortgehen des Alkohols zu vermeiden.

Nach erfolgter Sättigung wird aus dem Wasserbade in eine gut schliessende Vorlage destilliert, die Destillation, um Antimon möglichst zurückzuhalten, unterbrochen, wenn noch einige Cubikcentimeter Alkohol in dem Kolben sind, und das Destillat mit soviel Wasser verdünnt, dass die arsenige Säure sich gerade ausscheidet. Etwa mit übergegangenes Antimon bleibt dabei in der sehr stark sauren Flüssigkeit gelöst.

Die arsenige Säure wird nach dem Absaugen und vollständigem Verdrängen der Salzsäure durch Wasser bei 110° getrocknet. Sie hat eine schön krystallinische Beschaffenheit und ist nicht hygroskopisch.

Bei diesem Verfahren werden, da die arsenige Säure in starker Salzsäure und besonders in salzsaurem Methylalkohol ziemlich leicht löslich ist, allerdings nur etwa 50 Proz. des Ausgangsmaterials zurückgewonnen, was aber bei dem geringen Preise desselben und der Complicirtheit der anderen Reinigungsmethoden kaum in Betracht kommen kann.

Trennung von Vanadinsäure und Arsensäure.

Eine direkte Trennung des Arsens von der Vanadinsäure war bisher nur dadurch möglich, dass man letztere durch Kochen mit SO_2 zu V_2O_4 reducierte, sodann das Arsen unter Druck durch Schwefelwasserstoff ausfällte, im Filtrate das Vanadin wieder oxydierte und, je nach der Natur der vorhandenen Basis, mit $HgNO_3$ oder anderen Mitteln zur Abscheidung brachte, oder mit $KMnO_4$ in der reducierten Lösung titrierte[1]).

Zu den Versuchen wurde mehrfach umkrystallisiertes reinstes vanadinsaures Ammon $AmVO_3$ (enthaltend 77,82 Proz. V_2O_5) und wie früher beschrieben dargestellte Arsensäure verwendet.

Beim Destillieren von $AmVO_3$ allein mit Methylalkohol und Salzsäure geht zuerst eine tiefdunkel gefärbte, Vanadinsäure enthaltende Flüssigkeit über[2]). Allmählich wird das Destillat heller und schliesslich wasserklar, während sich die Farbe der Flüssigkeit im Destillationskolben von dunkelbraun in blaugrün verändert hat.

Werden dem Methylalkohol 20 ccm Wasser zugefügt, so sind nur die ersten Tropfen des Destillates violet gefärbt. Um auch das zu vermeiden, wird die Vanadinsäure vor dem Zusatz von Methylalkohol mit einigen ccm schwefliger Säure versetzt und erwärmt, worauf das Destillat von Anfang an wasserklar ist und keine Vanadinsäure enthält.

Vor der zweiten Arsendestillation dampft man das im Kolben zurückbleibende Wasser soweit wie möglich fort, da jetzt eine Verflüchtigung des Vanadins nicht mehr zu befürchten ist.

Bei den nachstehenden Analysen wurde die Destillation 4 bis 5 Mal wiederholt; zuerst wurden 50 ccm, die folgenden Male je 30—40 ccm Methylalkohol angewendet.

Zur Bestimmung der Vanadinsäure im Rückstande wurde der Kolbeninhalt mittels Salpetersäure in eine Porzellanschale gespült, zur Trockne verdampft, mit Ammoniak in eine gewogene Platinschale gebracht, und nach dem Eindampfen und darauf folgendem Glühen das Gewicht der Vanadinsäure ermittelt.

	Angewendet		Gefunden	Differenz		Gefunden	pCt. vom angewendeten Salz		Differenz
	As_2O_3	$AmVO_3$	$Mg_2As_2O_7 = As_2O_3$		pCt.	V_2O_5 =	gefunden	berechnet	pCt.
1.	0,2451	0,4572	0,3827	0,2444	0,0007	0,28	0,3575	78,20	77,82	+ 0,38
2.	0,2668	0,5468	0,4169	0,2663	- 0,0005	0,19	0,4283	78,33	77,82	+ 0,51
3.	0,2724	0,4323	0,4263	0,2723	— 0,0001	0,04	0,3381	78,21	77,82	+ 0,39

1) Vergl. Schmitz-Dumont. Inaug.-Dissert. Berlin 1891.

2) Dieselbe enthält wahrscheinlich einen Vanadinsäureäther. S. a. Graham-Otto Ausführl. Lehrbuch 4. Abt. II. 1624.

Trennung der Arsensäure und Molybdänsäure.

Die Arsensäure und Molybdänsäure werden bei der Analyse ihrer Alkaliverbindungen[1]) meistens in der Weise getrennt, dass die Lösung derselben mit Ammoniak übersättigt und mit Magnesiamischung versetzt, der entstehende molybdänsäurehaltige Niederschlag von arsensaurer Ammoniakmagnesia nach 48stündigem Stehen filtriert, in Salpetersäure gelöst, wieder durch Ammoniak gefällt und in pyroarsensaure Magnesia übergeführt wird.

Den gesammelten Filtraten wird Ammoniumsulfid hinzugefügt und das sodann durch Säure ausgefällte Schwefelmolybdän durch vorsichtiges Erhitzen in wägbare Molybdänsäure verwandelt.

Obwohl diese Methode wegen des leichten Eingehens von Molybdänsäure in die arsensaure Ammonmagnesia nicht die genauesten Resultate gibt, ist sie doch noch einer indirecten Methode vorzuziehen, bei welcher beide Säuren zusammen als Quecksilbersalze gefällt und im Wasserstoffstrom geglüht werden. Dabei entweicht das Arsen, und die Molybdänsäure wird zu Metall reduciert; jedoch verflüchtigt sich einerseits leicht auch etwas Molybdänsäure, während andererseits eine vollständige Reduction derselben schwer zu erreichen ist.

Die nachstehenden Versuche wurden mit dreimal umkristallisiertem molybdänsauren Ammon $3\,(NH_4)_2\,O\,.\,7MoO_3\,.\,4\,H_2O$ (enthaltend 81,55 pCt. MO_3) angestellt.

Mit wasserfreiem Methylalkohol und Salzsäure destilliert verhält sich dieses Salz dem vanadinsauren Ammon ähnlich, jedoch genügt hier ein Zusatz von Wasser, um jedes Uebergehen von Molybdän zu vermeiden.

Für die Ausführung der Destillation gilt das bei der Vanadinsäure Gesagte auch hier.

Auch die Bestimmung der Molybdänsäure im Rückstande erfolgt in der für die Vanadinsäure beschriebenen Weise; nur darf wegen der Flüchtigkeit der ersteren hier nicht bis zur Rotglut erhitzt werden. Deshalb filtriert man den in die Platinschale zu bringenden in Ammoniak gelösten Eindampfrückstand, um aus dem Alkohol stammende Kohle zu entfernen.

	Angewendet		Gefunden		Differenz		Gefunden	pCt. vom angewendeten Satz		Differenz
	As_2O_3	$3\,(NH_4)_2\,O\,.\,7\,MoO_3, 4\,H_2O$	$Mg_2As_2O_7 = As_2O_3$			pCt.	MoO_3	gefunden	berechnet	
1.	0,2248	0,4538	0,3513	0,2244	— 0,0004	0,18	0,3681	81,12	81,55	— 0,43
2.	0,1674	0,5453	0,2603	0,1663	— 0,0011	0,65	0,4440	81,42	81,55	— 0,13
3.	0,2394	0,3062	0,3728	0,2381	— 0,0013	0,54	0,2489	81,29	81,55	— 0,26
4.	0,2550	0,5	0,3980	0,2542	0,0008	0,31		nicht bestimmt.		

1) Vergl. F. Mach, Inaugur.-Dissert. Berlin 1892.

Bestimmung von Arsensäure und Wolframsäure.

Die Trennung der Arsensäure von der Wolframsäure ist eine mit den grössten Schwierigkeiten verknüpfte Operation, da die erstere durch die gewöhnlichen Fällungsmittel, auch durch Schwefelwasserstoff unter Druck nicht vollständig abzuscheiden ist[1]).

Am besten verfährt man so,[2]) dass man das zu analysierende Salz mit der doppelten Menge der berechneten Natronlauge $^1/_2$ Stunde lang kocht, um eine Spaltung in die beiden Componenten zu bewirken, dann mit doppelt so viel NH_4Cl als zur Bindung des vorhandenen Alkali nötig ist, versetzt, $^1/_4$ Vol. NH_3 und Magnesiamischung hinzugefügt, nach 2 Stunden filtriert, mit einer Mischung von NH_3 und NH_4NO_3 auswäscht und die Fällung mehrere Male wiederholt. Allerdings lässt sich kaum alle Wolframsäure aus der arsensauren Ammonmagnesia entfernen.

Die gesammelten Filtrate werden mit Salzsäure eingedampft, um die Wolframsäure abzuscheiden, wobei die vielen Magnesia-Salze die Gewinnung einer reinen Wolframsäure sehr erschweren. —

Die mit reinem wolframsauren Natron von der Formel $5Na_2O\ 12WO_3\ .\ 28H_2O$ (enthaltend 77,38 pCt. WO_3) und Arsensäure angestellten Destillationsversuche hatten kein günstiges Ergebnis.

Zwar destillirte die Hauptmenge des Arsens rasch über, und schon im 4. Destillat fand sich keine Spur mehr, aber trotzdem blieben immer 2 — 3 pCt. der angewendeten Menge im Rückstand.

Man musste deshalb von diesen Versuchen abstehen; doch gelang es in folgender Weise beide Säuren mit grösster Genauigkeit zu bestimmen, wobei ein Vorschlag von Gibbs[3]) — für die Bestimmung der Wolframsäure allein — Verwertung fand.

Das Princip der Methode besteht darin, dass man in einer Portion das Gesamtgewicht von Wolframsäure und Arsensäure, in einer zweiten das Gewicht der Wolframsäure allein ermittelt und die Arsensäure aus der Differenz berechnet.

Die Bestimmung des Gesamtgewichtes geschieht wie folgt: Die wässerige Lösung des Arsenwolframates wird auf dem Wasserbade erhitzt, unter gutem Umrühren soviel Quecksilberoxydulnitrat-Lösung zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt, und die dabei entstehende freie Salpetersäure durch in Wasser suspendiertes reines Quecksilberoxyd neutralisiert. Nachdem man bei aufgelegtem Uhrglase noch 20 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt hat, lässt man erkalten, filtriert den Niederschlag, wäscht mit $HgNO_3$-haltigem Wasser, trocknet, entfernt den Niederschlag dann möglichst vom Filter und löst den dem Filter anhängenden Rest mit warmer verdünnter Salpetersäure in einen Platintiegel. Nach dem Verdampfen der Säure bringt man die Hauptmenge des Niederschlages

1) Vergl. Max Fremery, Inaugural-Dissert. Freiburg 1884.
2) Vergl. Kehrmann, Liebigs Ann. 245. 51.
3) Proceedings of the Americ. Academy 16. 134.

in den Tiegel, überschichtet mit einer grossen Menge (15—20 g) gewogenen wasserfreien wolframsauren Natrons (Na_2WO_4), füllt den Tiegel mit Wasser und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Durch diese Operation wird eine innige Durchdringung des Niederschlages mit dem wolframsauren Natron erreicht.

Man erhitzt nun den bedeckten Tiegel im Luftbade allmählich bis auf 200°, wobei der Rest des Wassers entweicht, und glüht erst vorsichtig auf dem Einbrenner, dann auf dem Sechsbrenner (unter dem Abzuge!).

Gewichtsconstanz wird schon nach einmaligem halbstündigen Glühen erreicht.

Das Filter, an dem bei der Behandlung mit Salpetersäure noch eine kleine Menge Wolframsäure haften bleibt, ist für sich zu verbrennen.

	Angewendet	Gesammtgewicht		Differenz	
		berechnet	gefunden		pCt.
1.	0,2981 g As_2O_3 = 0,3463 g As_2O_5 0,294 g wolfr. Na. = 0,2275 g WO_3 ($5\,Na_2O\,.\,12\,WO_3\,.\,28\,H_2O$)	0,5738 g	0,5761 g	+ 0,0023 g	+ 0,4
2.	0,3143 g As_2O_3 = 0,3651 g As_2O_5 0,2856 g wolfr. Na = 0,2210 g WO_3	0,5861 g	0,5859 g	— 0,0002 g	— 0,03
3.	0,2460 g As_2O_3 = 0,2858 g As_2O_5 0,2982 g wolfr. Na = 0,2307 g WO_3	0,5165 g	0,5165 g		—

Zur Bestimmung der Wolframsäure allein erfolgt das Fällen und Trocknen des Niederschlages in genau gleicher Weise.

Nach dem Entfernen desselben vom Filter verbrennt man dieses direkt, ohne es vorher mit Salpetersäure zu behandeln, fügt die Hauptmenge des Niederschlages hinzu und glüht wie oben.

	Angewendet	Gefunden	in pCt. vom angewendeten Salz		
		WO_3	gefunden	berechnet	Differenz
1.	0,24 As_2O_5 0,2898 wolfr. Na	0,2237	77,19	77,38	— 0,19
2.	0,26 As_2O_5 0,3931 wolfr. Na	0,3039	77,31	77,38	— 0,07

Die erhaltenen Resultate zeigen eine Genauigkeit, welche auch nicht im Entferntesten von einer der anderen Bestimmungsmethoden erreicht wird.

Ueberdies sind die Analysen bequem und schnell auszuführen und gewinnen noch an Einfachheit, wenn man sich auch hier bei der Bestimmung der Wolframsäure des Gooch'schen Tiegels bedient und dadurch das Einäschern des Filters erspart.

Es sei gestattet,

die hauptsächlichsten Ergebnisse

der im Vorstehenden mitgeteilten experimentellen Untersuchungen kurz zusammenzufassen:

Es ist sehr gut möglich, anstelle des Eisenchlorürs behufs Abdestillation des Arsens aus Gemengen desselben mit anderen Verbindungen Methylalkohol anzuwenden, eine Methode, welche sich vorzüglich zur Bestimmung einiger Metallsäuren neben Arsen eignet, und welche sich zweifelsohne auch für die Analyse vieler anderen Verbindungen verwenden lässt.

Für die Bestimmung des Arsens in dem erhaltenen Destillat, und des Arsens überhaupt, kommen auf Grund der im ersten Abschnitte mitgeteilten Erfahrungen die folgenden Punkte besonders in Betracht:

Die Bestimmung als Magnesiumpyroarsenat lässt sich vorteilhaft und mit grösster Genauigkeit im Gooch'schen Tiegel vornehmen, nur ist darauf zu achten, dass die Glühtemperatur eine nicht zu hohe ist, da sich sonst arsenige Säure und Sauerstoff verflüchtigen (vergl. S. 20).

Es ist nicht angängig, bei der Verwendung von Filtern die arsensaure Ammonmagnesia abzuspülen, einzudampfen und den Rückstand zu glühen: Hierbei tritt infolge der Einwirkung des Wassers eine Zersetzung, und durch diese bedingt, gleichfalls ein Arsenverlust beim Glühen ein (vergl. S. 15 ff.).

Für die Abscheidung der Arsensäure mittels Magnesiamischung und für das Auswaschen des Niederschlages u. s. w. sind bestimmte näher angegebene Versuchsbedingungen innezuhalten (vergl. S. 12).

Für die Bestimmung des Arsens als Arsentrisulfid ist besonders folgendes zu berücksichtigen:

Der Gooch'sche Tiegel lässt sich auch hier mit Vorteil anwenden.

Auch getrocknetes Schwefelarsen hält hartnäckig etwas Schwefelwasserstoff zurück (vergl. S. 27 ff.).

Die von Classen und Ludwig angegebene indirecte Methode der Arsenbestimmung giebt keine günstigen Resultate (vergl. S. 27 ff).

Die von Mohr empfohlene Methode: Lösen des Trisulfids in Ammoniak, Eindampfen auf dem Wasserbade und Wägen des Rückstandes, ist zu verwerfen (vergl. S. 30).

Bei der Oxydation des Arsentrisulfides mittels Salpetersäure und Bestimmung der gebildeten Arsensäure durch Magnesiamischung

ist zur Entfernung stets in den Niederschlag eingehenden basischen Sulfats eine doppelte Fällung notwendig (vergl. S. 31 ff.).

Die Oxydation des Arsentrisulfides mittels Salpetersäure und die directe Bestimmung der gebildeten Arsensäure, wie sie von Bäckström zur Bestimmung des Arsens empfohlen wird, entbehrt der genügenden Sicherheit (vergl. S. 36 ff.).

Für die Fällung des Arsens mittels H_2S ist, ebenso wie für die übrigen Abscheidungsmethoden, eine Reihe von bestimmten Vorsichtsmassregeln innezuhalten (vergl. S. 39 ff.).

Zur Bestimmung der Arsensäure neben Wolframsäure ist die indirecte Methode der Fällung beider durch Quecksilberoxydulnitrat etc. sehr empfehlenswert (vergl. S. 50).

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom September 1892 bis October 1893 im Wissenschaftlich-chemischen Laboratorium Berlin N. ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privat-Docenten Dr. Carl Friedheim, für die Anregung zu dieser Arbeit und die mir zu Teil gewordene liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Thesen.

I.

Das Bleisesquioxyd ist als Bleisalz der Bleisäure zu betrachten.

II.

Dem Acetessigester ist die Constitution der β-Ketobuttersäure zuzuschreiben.

III.

Ein eingehendes Studium der qualitativen Analyse muss dem der quantitativen Analyse vorausgehen.

Vita.

Natus sum ego Paulus Michaelis Pyrmonti in oppido Waldecensi die secundo mensis Octobris a. h. s. LXIIX patre Mauritio matre Lina e gente Katzenstein, quos vivos magnopere laetor. Fidei addictus sum mosaicae.

Primis litterarum rudimentis Pyrmonti in schola reali imbutus ab anno h. s. LXXX ad LXXXIV gymnasium Hamelense frequentavi. Inde quinque per annos mercaturae me dedidi et autumno anni h. s. LXXXIX civibus polytechnici Monacensis adscribi me volui. Ibi cum per duo semestria rerum naturalium studiis me dedissem numero civium universitatis Fridericae-Guilelmae Berolinensis adscriptus sex per semestria rebus naturalibus et maxime chemicis operam dedi. Docuerunt me viri illustrissimi:

Monachii: de Baeyer, Kiliani, Lommel, de Miller, Muggenthaler, de Reber.

Berolini: Du Bois-Reymond, E. Fischer, Freund, Friedheim, Gabriel, Herzfeld, Hirschwald, Kundt, Landolt, Liebermann, Rammelsberg, Riedler, H. W. Vogel, Wichelhaus, Zeller.

Exercitationibus in laboratoriis chemicis mineralogicisque virorum praeclarissimorum: de Miller, Rammelsberg, Hirschwald, Liebermann, Friedheim interfui physicisque experimentis in laboratorio doctissimi professoris Kundt me dedi.

Quibus viris omnibus optime de me meritis gratias ago quam maximas, imprimis autem C. Friedheim.